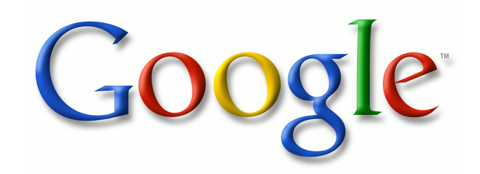
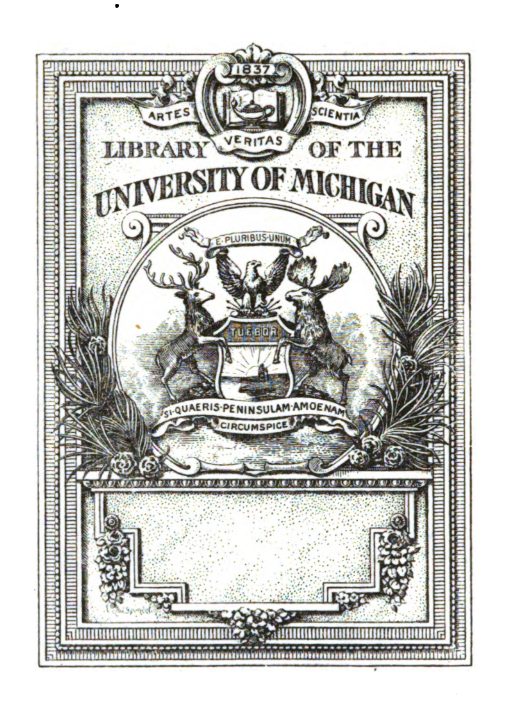


Annales de chimie et de physique




1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1892.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XXV.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1892

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LE RAPPORT QUI EXISTE ENTRE LES FORMES DES COMBINAISONS OXYGÉNÉES ET HYDROGÉNÉES;

PAR M. J. FLAVITZKY.

Les lois suivant lesquelles se combinent les éléments chimiques nous sont fournies par la théorie atomique, dont les principes sont faciles à appliquer aux quatre premiers groupes du système périodique des éléments. En effet, en admettant que l'unité d'atomicité c'est la capacité de saturation ou de substitution d'un atome d'hydrogène ou bien d'un autre atome, ou même d'un groupe d'atomes équivalant à l'hydrogène, rien n'est plus simple que d'établir les formes de combinaison des quatre groupes d'éléments dont il est question; on n'a qu'à les rapporter aux quatre types suivants :

$$R'^2O, \quad R''O, \quad R'''^2O^3, \quad R^{IV}O^2.$$

Ces quatre formes oxygénées servent de types à toutes les combinaisons salines des quatre familles d'éléments : elles expriment tous les rapports atomiques possibles; par conséquent, non seulement les sels anhydres, ces analogues des oxydes, mais aussi toutes les autres combinaisons haloïdes, etc., peuvent y être rapportés.

Dès le quatrième groupe d'éléments, à côté des combinaisons oxygénées, on aperçoit des combinaisons hydro-

génées qui ne sont pas moins importantes, car elles offrent des particularités tout à fait individuelles en ce qui concerne leur type et leurs propriétés chimiques.

Le type du quatrième groupe est également applicable aux combinaisons hydrogénées, dont les représentants pour le carbone et le silicium ont la composition

$$R^{IV}H^4.$$

Un fait absolument différent se remarque dans les trois groupes suivants : en même temps que l'atomicité des éléments, dans leurs combinaisons salines oxygénées et saturées, monte régulièrement de 5 jusqu'à 7

$$R^{V}{}_2O^5, \quad R^{VI}O^3, \quad R^{VII}{}_2O^7.$$

l'atomicité de leurs combinaisons hydrogénées baisse, au contraire, de 3 à 1

$$R'''H^3, \quad R''H^2, \quad R'H.$$

Les éléments de ces trois groupes de métalloïdes se présentent donc avec deux atomicités différentes, suivant qu'on les considère au point de vue de leurs combinaisons avec l'hydrogène et avec l'oxygène. Cette double atomicité devrait, semble-t-il, donner naissance à deux rapports différents des métalloïdes : l'atomicité d'après l'hydrogène correspondrait à leurs combinaisons métalliques; celle d'après l'oxygène devrait se manifester dans leurs combinaisons sulfurées et haloïdes. L'existence de combinaisons penta-haloïdes du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine indique la nécessité de rapprocher leurs combinaisons haloïdes des combinaisons oxygénées et non des combinaisons hydrogénées, comme on le fait ordinairement. Le type triatomique (d'après l'hydrogène) de ces combinaisons n'est explicable que si l'on se les représente comme des combinaisons moléculaires, et cette dernière supposition n'est nullement fondée, une fois le type penta-atomique de leurs

combinaisons oxygénées établi; car ces dernières sont dans des liens génétiques très proches avec les combinaisons haloïdes : chose évidente, quand on se rappelle que les atomes du chlore sont souvent remplacés par les oxhydryles. Enfin, la substitution métaleptique de l'hydrogène par les haloïdes s'accorde parfaitement avec la réaction d'oxydation des combinaisons hydrogénées. Les atomes d'oxygène, en s'unissant aux atomes d'hydrogène et formant des oxhydryles, remplacent les liens des atomes d'hydrogène

$$R^4H'.... + O'' = R^4(OH)'....$$

Il doit en être de même quand une substitution métaleptique a lieu, par exemple si les atomes de l'hydrogène sont remplacés par des atomes de chlore

$$R^4H'.... + Cl^2 = R^4(Cl^2H)'....$$

Mais, faute de liens, HCl se dégage du groupe $(Cl^2H)'$ et nous avons simplement une substitution d'atomes $R^4Cl....$

En admettant que les formes des combinaisons haloïdes des métalloïdes soient identiques à celles des combinaisons oxygénées, nous avons la possibilité de nous expliquer la dualité atomique des métalloïdes par leurs différents rapports : d'un côté aux métaux, éléments de caractères chimiques contraires, de l'autre aux éléments de caractères voisins, c'est-à-dire par leurs rapports entre eux. La différence des deux atomicités, toute naturelle qu'elle est, permet cependant d'apercevoir une évidente union qui se manifeste par le fait que la somme des deux atomicités est une constante qui égale 8. D'autre part, le nombre des atomes d'hydrogène dans les combinaisons hydrogénées et les acides, — or les acides représentent les hydrates stables des oxydes, — est, dans la majorité des cas, le même; par conséquent, les acides supérieurs peuvent être représentés comme des combinaisons hydrogénées, qui ont été oxygé-

nées par l'annexion de quatre atomes d'oxygène

$$R^{v}H^{3}O^{4},\quad R^{vi}H^{2}O^{4},\quad R^{vii}HO^{4}.$$

Les données qui indiquent l'existence d'une union entre les formes des combinaisons oxygénées et hydrogénées font naître la supposition que les deux atomicités devraient dépendre d'une cause commune, qui expliquerait leur différence même. Or cette différence est très compréhensible si l'on se rappelle le dualisme des rapports des métalloïdes énoncé précédemment. Dans le présent Mémoire, j'ai eu pour but d'exposer cette union et de démontrer la dépendance qui existe nécessairement entre les deux atomicités.

Comme point de départ de tous mes raisonnements ultérieurs, je prendrai le représentant du quatrième groupe des éléments, le carbone, élément le plus étudié, grâce à l'importance qu'il a pour la Chimie organique; cette dernière est, sans doute, la partie la plus étudiée de la Chimie. Enfin, le carbone fournit des combinaisons du type le plus compliqué des quatre premiers groupes du système périodique dont les types sont le mieux étudiés. Si je fais remarquer, en outre, que le carbone et le silicium sont les premiers termes d'un groupe d'éléments qui forment des combinaisons hydrogénées stables, et tout à fait analogues aux combinaisons oxygénées, le choix des carbures pour point de départ peut être considéré comme indispensable; d'un côté, nous avons ici une transition des types les plus simples aux types les plus compliqués (dès le cinquième groupe, on trouve des formes plus compliquées que celles du carbone); d'autre part, nous passons successivement de choses connues et étudiées à l'inconnu qui est l'objet de nos études.

Dans la Chimie organique, les formes typiques des carbures de l'oxygène et de l'hydrogène sont liées par leur génération et par l'atomicité constante; chaque atome

d'hydrogène équivaut à un atome d'haloïde et ce dernier équivaut à un oxhydryle. La déshydratation des combinaisons oxhydriques donne naissance à des combinaisons anhydrides, dont les rapports avec les combinaisons primitives sont déterminés par le mode de leur génération et aussi par la capacité qu'elles ont de s'unir à l'eau et de se transformer de nouveau en composés primitifs. Afin de faire ressortir ces types, voici toutes les formes de combinaisons possibles pour le carbone d'après la théorie atomique. Comme l'atome d'hydrogène équivaut à un oxhydryle, nous avons les formes primitives suivantes :

$$\overset{1}{\overline{C(OH)^4}},\quad \overset{2}{\overline{CH(OH)^3}},\quad \overset{3}{\overline{CH^2(OH)^2}},\quad \overset{4}{\overline{CH^3(OH)}},\quad \overset{5}{\overline{CH^4}}.$$

La théorie atomique admet l'existence de ces cinq formes ; mais ce ne sont que les deux dernières qu'on connaît, à savoir, l'alcool méthylique et le gaz des marais ; néanmoins la nécessité d'admettre également l'existence des trois premières est justifiée par la présence des éthers correspondants, qui se montrent plus stables que les dérivés oxhydriques. Quatre de ces cinq formes, subissant une déshydratation partielle, donnent place aux anhydrides suivants :

$$\overset{6}{\overline{C(OH)^2O}},\quad \overset{7}{\overline{CH(OH)O}},\quad \overset{8}{\overline{CH^2O}},$$

$$\overset{9}{\overline{[C(OH)^2]''}},\quad \overset{10}{\overline{[CH(OH)]''}},\quad \overset{11}{\overline{[CH^2]''}}.$$

D'après leur formation à partir des formes primitives par la perte d'une molécule d'eau, on devrait les nommer *anhydrides primaires*. La sixième forme est le type des carbonates, la septième représente l'acide formique, la huitième son aldéhyde. Les trois formes non saturées n'existent pas à l'état libre, quoique la dernière ait une dénomination spéciale : elle s'appelle le *méthylène*.

Quelques-unes des formes des anhydrides primaires contiennent encore les éléments de l'eau, qui peut s'en dégager. Nous avons alors des anhydrides secondaires dont la composition est

$$\overset{12}{\overline{CO^2}}, \quad \overset{13}{\overline{CO}}.$$

Ces deux dernières combinaisons justifient complètement la représentation théorique qu'on se forme d'elles. Il est inutile de parler du gaz carbonique. Ce qui concerne l'oxyde de carbone, son rapport à la forme primitive est parfaitement conforme à la capacité de ce corps de former le sel de l'acide formique en s'unissant à l'hydrate de potasse. Ce sel est certainement le dérivé de l'anhydride primaire d'une des formes primitives, à savoir de la 2e.

Il est à propos de faire remarquer que l'oxyde de carbone CO et le méthylène CH^2, étant analogues quant à leur atomicité, sont néanmoins des anhydrides de deux séries différentes, comme je l'ai démontré plus haut; précisément le méthylène est un anhydride primaire, tandis que l'oxyde de carbone est un anhydride secondaire.

La méthode de déduire les différentes formes de combinaison du carbone qui vient d'être exposée nous a démontré la possibilité de l'existence pour plus de la moitié des treize formes, précisément pour sept, de formes qui n'ont pas encore été obtenues. Les rapports des carbures possibles entre eux doivent être soumis à une loi générale qui, à son tour, doit généraliser les formes de combinaison de tous les autres métalloïdes. Ainsi, appliquant nos raisonnements aux trois groupes suivants du système périodique, conformément à leur atomicité supérieure, nous pouvons prévoir d'avance une beaucoup plus grande diversité de formes de combinaisons, d'autre part, un plus grand nombre de formes inconnues.

Pour être conséquents, commençons par les éléments

d'atomicité inférieure; ce sera donc le tour des éléments penta-atomiques. Leurs formes primitives doivent être

$$\overset{1}{\overline{R(OH)^5}},\quad \overset{2}{\overline{RH(OH)^4}},\quad \overset{3}{\overline{RH^2(OH)^3}},$$

$$\overset{4}{\overline{RH^3(OH)^2}},\quad \overset{5}{\overline{RH^4(OH)}},\quad \overset{6}{\overline{RH^5}}.$$

La perte d'une molécule d'eau donne les anhydrides primaires

$$\overset{7}{\overline{R(OH)^3O}},\quad \overset{8}{\overline{RH(OH)^2O}},\quad \overset{9}{\overline{RH^2(OH)O}},\quad \overset{10}{\overline{RH^3O}},$$

$$\overset{11}{\overline{[R(OH)^3]''}},\quad \overset{12}{\overline{[RH(OH)^2]''}},\quad \overset{13}{\overline{[RH^2(OH)]''}},\quad \overset{14}{\overline{[RH^3]''}}.$$

A leur tour quelques-uns de ces derniers perdent aussi une molécule d'eau pour donner naissance aux anhydrides secondaires, qui correspondent aux formes primitives privées de deux molécules d'eau.

$$\overset{15}{\overline{R(OH)O^2}},\quad \overset{16}{\overline{RHO^2}},$$

$$\overset{17}{\overline{[R(OH)O]''}},\quad \overset{18}{\overline{[RHO]''}},$$

$$\overset{19}{\overline{[R(OH)]^{IV}}},\quad \overset{20}{\overline{[RH]^{IV}}}.$$

Voici vingt formes déduites théoriquement. Il en existe en réalité une quantité très insignifiante; cependant la comparaison de quelques-unes d'entre elles avec celles qui n'ont pas encore été obtenues à l'état libre nous fait reconnaître que le principe de l'atomicité constante des éléments est également applicable aux éléments penta-atomiques comme au carbone. Je me bornerai ici à deux éléments seulement, à l'azote et au phosphore, parce que ces deux

éléments sont les mieux connus. On remarquera facilement qu'ils offrent la même particularité que le carbone : c'est que précisément c'est parmi les formes anhydrides et non parmi les primitives qu'on trouve la majorité de formes stables. Les acides les plus constants de l'azote sont ceux qui correspondent aux formes des anhydrides secondaires, comme, par exemple, l'acide nitrique (f. 15) et l'acide nitreux (f. 17). Pour l'acide nitrique, il est indispensable d'admettre des hydrates supérieurs. Parmi eux, on trouve la combinaison $HAzO^3 + 2H^2O$ qui correspond à la forme primitive

$$Az(OH)^5;$$

cette forme est aussi le type de quelques sels aqueux, par exemple $(Ca, Sr, Cd)(AzO^3)^2 + 4H^2O$.

La forme primitive $Az(OH)^5$ et l'anhydride primaire $Az(OH)^3O$ servent de type aux sels basiques. Par exemple, le sel de M. H. Klinger ([1]), enfin $Cd(OH)AzO^3H^2O$ et $Pb(OH)AzO^3$ ne sont autre chose que

$$Cd(AzO^3)^2.3H^2.O.CdO \quad \text{et} \quad Pb(AzO^3)^2.H^2O.PbO;$$

ils correspondent donc aux types $HAzO^3 + 2H^2O$ et $HAzO^3 + H^2O$.

Parmi les acides du phosphore, nous avons l'acide orthophosphorique, qui correspond à un anhydride primaire (f. 7) et l'acide métaphosphorique HPO^3, qui est analogue à l'acide nitrique et correspond à un anhydride secondaire $R(OH)O^2$ (f. 15). Pour les acides phosphoreux et hypophosphoreux, nous ne connaissons que les formes des anhydrides primaires, qui doivent offrir des cas d'isomérie des formes saturées $RH(OH)^2O$ et $RH^2(OH)O$ (f. 8 et 9) et non saturées $R(OH)^3$ et $RH(OH)^2$ (f. 11 et 12). L'existence de formes isomériques de l'acide phosphoreux est indiquée par le désaccord existant entre sa diatomicité

([1]) *Jahresb.*, 1883, p. 389.

et le procédé dont on se sert pour l'obtenir, à savoir des combinaisons trihaloïdes du phosphore. Par exemple, la réaction

$$PCl^3 + 3H^2O = P(OH)^3 + 3HCl$$

est analogue à celle qui sert à obtenir l'éther triéthylique. D'après cette réaction, l'acide phosphoreux devrait être non saturé et triatomique; cependant ce ne sont que les sels avec deux atomes de métal qu'on connaît, par suite de quoi on lui attribue la structure suivante : $PH(OH)^2O$. La transformation de la forme $P(OH)^3$ en $PH(OH^2)O$ est facile à expliquer si l'on se représente la mécanique des groupements successifs, causés par l'hydratation et la déshydration, d'une manière différente de leur origine.

$$P(OH)^3 + H^2O = PH(OH)^4,$$
$$PH(OH)^4 - H^2O = PH(OH)^2O.$$

Passons maintenant aux combinaisons hydrogénées des éléments du groupe de l'azote. Le type général de ces combinaisons, RH^3, présente l'anhydride primaire de la forme primitive $RH^4(OH)$. Sa génération par la déshydratation nous indique l'état non saturé de cette forme, ce qui est vraiment confirmé par les combinaisons hydrogénées de l'azote et du phosphore.

La capacité de l'ammoniaque de se combiner avec l'eau est tout à fait en rapport avec sa forme, déduite d'une forme primitive. Quoique l'individualité chimique de ce corps ne soit pas bien certaine et que sa stabilité ne soit que faible, au moins ses combinaisons haloïdes, les sels haloïdes de l'ammonium, nous offrent des combinaisons chimiques strictement définies. L'augmentation des poids atomiques amène une diminution de stabilité de la forme primitive $RH(OH)^4$, ce qui est d'accord avec l'instabilité des combinaisons du phosphonium, comparées à celles de l'ammonium. Ce qui est encore très remarquable, c'est que, tandis que l'iodure du phosphonium existe à la température et à

la pression habituelles, son hydrate et son chlorure n'éxistent qu'à une température plus basse ou à une pression plus élevée. Ainsi les propriétés des combinaisons hydrogénées de l'azote et du phosphore permettent de considérer ces combinaisons comme des anhydrides primaires de la forme primitive $RH^4(OH)$, autrement comme dérivés d'un élément penta-atomique et non triatomique.

L'hydroxylamine est en proche relation avec l'ammoniaque. Sa composition est exprimée par deux formes d'anhydrides primaires RH^3O et $RH^2(OH)$ (f. 10 et 13), par conséquent deux cas de structure sont possibles. La combinaison aqueuse des deux formes doit être la même, $NH^3(OH)^2$ (f. 4); elle représente en quelque sorte un glycol par rapport à l'hydrate de l'ammonium.

Les formes des combinaisons hydrogénées des éléments du cinquième groupe, déduites du type penta-atomique s'accordent parfaitement avec les propriétés de ces combinaisons; on n'est donc nullement tenu à distinguer une atomicité d'après l'hydrogène, une autre d'après l'oxygène. L'atomicité d'après l'hydrogène, dans ce cas, est donc soumise à celle d'après l'oxygène, comme une inférieure l'est à une supérieure. On est ainsi amené à la conclusion suivante :

L'atomicité des éléments qui appartiennent au cinquième groupe du système périodique, de même que celle des éléments du quatrième, est la même d'après l'hydrogène et d'après l'oxygène; la seule différence est que la forme primitive de combinaison avec l'hydrogène RH^5 est peu stable, tandis que c'est tout le contraire pour l'anhydride primaire de la forme $RH^4(OH)$, qui elle-même est à son tour aussi peu stable que toutes les autres formes primitives. Le rapport entre la forme hydrogénée stable et la forme primitive est le même que celui de la plupart des acides du phosphore H^3PO^4, H^3PO^3, H^3PO^2 et de l'arsenic H^3AsO^4 et des sels M'_3AsO^3.

L'analogie de l'azote au carbone est aussi démontrée en comparant les divers pouvoirs réfringents de ses différentes combinaisons. Il est prouvé que la réfraction atomique du carbone est plus grande dans ses combinaisons non saturées. On a trouvé, dans les combinaisons saturées, la réfraction atomique du carbone pour la raie α de l'hydrogène et pour le rayon $\mathcal{A}$ avec une onde infiniment longue déduite à l'aide de la formule de Cauchy

$$C_\alpha = 5{,}0 \quad \text{et} \quad C_{\mathcal{A}} = 4{,}86.$$

Dans le cas de liaison, appelée *double*, des atomes de carbone

$$C_\alpha = 6{,}2 \quad \text{et} \quad C_{\mathcal{A}} = 5{,}86.$$

De même avec l'azote, comme cela a été déduit par M. Brühl, de la réfraction spécifique de la triéthylamine

$$Az_\alpha = 5{,}75, \quad Az_{\mathcal{A}} = 5{,}35.$$

J'ai calculé à l'aide des données de M. Kanonnikoff (¹), pour le groupe AzO^3 dans les azotates

$$Az_\alpha = 4{,}65 \quad \text{et} \quad Az_{\mathcal{A}} = 4{,}36.$$

La hexatomicité des éléments du sixième groupe nous donne les formes primitives suivantes :

$$\overset{1}{\overline{}}\;R(OH)^6,\quad \overset{2}{\overline{}}\;RH(OH)^5,\quad \overset{3}{\overline{}}\;RH^2(OH)^4,\quad \overset{4}{\overline{}}\;RH^3(OH)^3,$$

$$\overset{5}{\overline{}}\;RH^4(OH)^2,\quad \overset{6}{\overline{}}\;RH^5(OH),\quad \overset{7}{\overline{}}\;RH^6.$$

(¹) *Journal de la Société physico-chimique russe*, 1884, t. XVI, p. 129.

Après la perte de 1 molécule d'eau, on a les anhydrides primaires

$$\overset{\underline{8}}{R(OH)^4O},\quad \overset{\underline{9}}{RH(OH)^3O},\quad \overset{\underline{10}}{RH^2(OH)^2O},$$

$$\overset{\underline{11}}{RH^3(OH)O},\quad \overset{\underline{12}}{RH^4O},\quad \overset{\underline{13}}{[R(OH)^4]''},\quad \overset{\underline{14}}{[RH(OH)^3]''},$$

$$\overset{\underline{15}}{[RH^2(OH)^2]''},\quad \overset{\underline{16}}{[RH^3(OH)]''},\quad \overset{\underline{17}}{[RH^4]''}.$$

Après une nouvelle perte d'eau, on a, en rapport aux formes primitives, des anhydrides secondaires :

$$\overset{\underline{18}}{R(OH)^2O^2},\quad \overset{\underline{19}}{RH(OH)O^2},\quad \overset{\underline{20}}{RH^2O^2},$$

$$\overset{\underline{21}}{[R(OH)^2O]''},\quad \overset{\underline{22}}{[RH(OH)O]''},\quad \overset{\underline{23}}{[RH^2O]''},$$

$$\overset{\underline{24}}{[R(OH)^2]^{IV}},\quad \overset{\underline{25}}{[RH(OH)]^{IV}},\quad \overset{\underline{26}}{[RH^2]^{IV}}.$$

Enfin une déshydratation complète est possible et nous donne les anhydrides tertiaires

$$\overset{\underline{27}}{RO^3},\quad \overset{\underline{28}}{[RO^2]''},\quad \overset{\underline{29}}{[RO]^{IV}}.$$

Pour examiner ces formes, je me bornerai seulement au soufre, qui est certainement l'élément le plus étudié de ce groupe. On ne connaît que deux de ses anhydrides tertiaires SO^3 et SO^2; mais l'existence, par exemple, de SeO est une preuve en faveur de la possibilité d'obtenir l'anhydride SO. De toutes les combinaisons aqueuses des deux anhydrides, on ne peut considérer comme stables que celles qui correspondent aux anhydrides secondaires, par exemple, l'acide sulfurique et ses sels anhydres, et aussi les sulfites. Les formes primitives et l'anhydride primaire se manifestent par un hydrate cristallisé $H^2SO^4 + H^2O$,

qui se forme à la température 8°, et un hydrate liquide $H^2SO^4 + 2H^2O$, auquel correspond le maximum de contraction et d'élévation de température d'une dissolution aqueuse de l'acide (¹). La forme primitive $S(OH)^6$ a aussi des représentants parmi les sels. Par exemple,

$$CaSO^4 + 2H^2O$$

et un sel du mercure de basicité supérieure Hg^3SO^6 (²). L'acide sulfureux ne donne aucun hydrate stable. Il est donc impossible de s'attendre à des combinaisons aqueuses définies qui correspondraient à la forme primitive et à l'anhydride primaire, d'autant plus que la forme de l'anhydride secondaire, la forme la plus stable, ne se manifeste que dans les sels. Néanmoins dans les sels qui contiennent de l'eau de cristallisation, on trouvera sans doute des combinaisons qui correspondent à ces formes.

Voici un exemple : $(AzH^4)^2SO^3 + H^2O$; ce sel correspond à un anhydride primaire d'une forme primitive de l'acide sulfureux. La très fréquente substitution des haloïdes par les oxhydriles nous permet de placer les combinaisons haloïdes à côté des combinaisons oxhydriques. Dans ce cas, les combinaisons haloïdes des types Rx^4 et Rx^2 seraient les représentants de deux formes d'anhydrides primaire et secondaire, inconnues en état libre.

Des trois combinaisons hydrogénées qu'admet la théorie RH^6, RH^4, RH^2 (formes 7, 17, 26), la seule forme stable est celle qui correspond aux anhydrides secondaires dont les formes, comme nous l'avons vu, sont les plus stables pour les combinaisons oxygénées. Les combinaisons hydrogénées du type RH^2 doivent être non saturées et tétratomiques d'après le mode de génération qui se produit par la

(¹) D. MENDÉLÉEF, *Recherches sur les dissolutions aqueuses*, p. 241.
(²) BLOOMSTRAND, *Journ. of. pract. Chem.*, 1886, n. F.; B. 34, S. 458.

perte de 2 molécules d'eau aux dépens de 2H et 2(OH) de la forme $RH^4(OH)^2$. L'état de non-saturation de ce type se manifeste dans les dérivés organiques. Précisément les thio-éthers se combinent avec les iodures alcooliques $C^nH^{2n+1}I$, donnant naissance aux sulfines. Par exemple, $S(C^2H^5)^3I$; cette forme correspond évidemment à la forme des anhydrides primaires $RH^3(OH)$, car, dans l'action de l'oxyde d'argent humide, elle donne la combinaison

$$I(C^2H^5)^3(OH).$$

La non-saturation des thio-éthers se démontre aussi par leur capacité de s'unir au brome et aux sels haloïdes : par exemple

$$S(C^2H^5)^2Br^2,\quad S(C^2H^5)^2HgCl^2 \quad \text{et} \quad S(C^2H^5)^2PtCl^4.$$

Toute une série de sulfines correspond à la forme

$$RH^2(OH)^2 \quad (\text{f. } 15).$$

Ces derniers sont considérés comme dérivés du soufre tétratomique, ce qui est confirmé par leur pouvoir réfringent duquel on déduit la réfraction atomique du soufre; celle-ci est différente de la réfraction des sulfates et des combinaisons diatomiques du soufre. M. Kanonnikoff (1) a déterminé $S^{VI}_\alpha = 4,8$, pour les sulfines $S^{IV}_\alpha = 8,9$, tandis que Nasini (2) donne $S''_\alpha = 16,05$ et $- S''_\alpha = 14,0$. Ici, de même que pour le carbone et l'azote, les valeurs de la réfraction atomique sont les moindres, quand l'atomicité est le plus saturée. Ces données prouvent indubitablement la non-saturation du type commun RH^2, cause qui explique la tendance qu'ont les sulfures des métaux à former des hydrates et des combinaisons doubles.

Par conséquent, dans le groupe des éléments hexatomiques, on n'est pas en désaccord avec les faits connus en

(1) *Berichte d. deutsche chem. Gesellsch.*, B. XXII, Ref. 159.
(2) *Ibid.*, B. XX, Ref. 194; 1887.

considérant la combinaison hydrogénée commune comme un anhydride non saturé d'une forme primitive; au contraire, ces raisonnements expliquent à fond les combinaisons qui sont incompréhensibles une fois la saturation de la forme RH^2 admise.

Il y a huit formes primitives possibles pour les éléments du septième groupe :

$$\overset{1}{R(OH)^7},\quad \overset{2}{RH(OH)^6},\quad \overset{3}{RH^2(OH)^5},\quad \overset{4}{RH^3(OH)^4},$$

$$\overset{5}{RH^4(OH)^3},\quad \overset{6}{RH^5(OH)^2},\quad \overset{7}{RH^6(OH)},\quad \overset{8}{RH^7}.$$

En perdant une molécule d'eau, elles se transforment en anhydrides primaires

$$\overset{9}{R(OH)^5O},\quad \overset{10}{RH(OH)^4O},\quad \overset{11}{RH^2(OH)^3O},$$

$$\overset{12}{RH^3(OH)^2O},\quad \overset{13}{RH^4(OH)O},\quad \overset{14}{RH^5O},$$

$$\overset{15}{[R(OH)^5]''},\quad \overset{16}{[RH(OH)^4]''},\quad \overset{17}{[RH^2(OH)^3]''},$$

$$\overset{18}{[RH^3(OH)^2]''},\quad \overset{19}{[RH^4(OH)]''},\quad \overset{20}{[RH^5]''}$$

Si ces anhydrides perdent une molécule d'eau, autrement, si les formes primitives en perdent deux, on a les anhydrides secondaires

$$\overset{21}{R(OH)^3O^2},\quad \overset{22}{RH(OH)^2O^2},\quad \overset{23}{RH^2(OH)O^2},$$

$$\overset{24}{[RH^3O^2]},\quad \overset{25}{[R(OH)^3O]''},\quad \overset{26}{[RH(OH)^2O]''},$$

$$\overset{27}{[RH^2(OH)^2O]''},\quad \overset{28}{[RH^3O]''},\quad \overset{29}{[R(OH)^3]^{IV}},$$

$$\overset{30}{[RH(OH)^2]^{IV}},\quad \overset{31}{[RH^2(OH)]^{IV}},\quad \overline{[RH^3]^{IV}}$$

De même les anhydrides secondaires peuvent perdre une molécule d'eau, ce qui fera que les formes primitives en auront perdu trois; ce seront donc des anhydrides tertiaires

$$\overset{33}{R\overline{(OH)}O^3},\quad \overset{34}{R\overline{HO}^3},\quad \overset{35}{[R\overline{(OH)}O^2]''},\quad \overset{36}{[R\overline{HO}^2]''},$$

$$\overset{37}{[R\overline{(OH)}O]^{IV}},\quad \overset{38}{[R\overline{HO}]^{IV}},\quad \overset{39}{[R\overline{(OH)}]^{VI}},\quad \overset{40}{[R\overline{H}]^{VI}}$$

En examinant toutes ces nombreuses et diverses formes, on remarquera tout d'abord que, de même que dans les groupes précédents, les formes les plus stables, par conséquent les plus habituelles, sont celles qui correspondent aux derniers anhydrides, aux anhydrides tertiaires. En effet, les formes 33, 35, 37 représentent les types de sels anhydres des acides chloreux, chlorique et perchlorique, par exemple des sels anhydres du potassium : $KClO^4$, $KClO^3$, $KClO^2$. La dernière forme (40) est le type des acides haloïdhydriques et des combinaisons haloïdes du type général R_nM^n; M^n est un élément d'atomicité n.

Comparons maintenant toutes les formes stables des combinaisons hydrogénées et oxygénées de tous les groupes examinés. Il paraît que l'identité de nombre d'atomes d'hydrogène dans les deux espèces de combinaisons dépend du fait que le rapport, entre les formes primitives et les combinaisons stables hydrogénées et oxygénées est aussi identique; autrement dit, les uns et les autres représentent des anhydrides de la même série qui augmentent successivement; les formes stables du 5e groupe sont des anhydrides primaires, celles du 6e secondaires, enfin, comme formes stables du 7e, nous avons des anhydrides tertiaires. Telle est l'explication de la différence d'atomicité entre les combinaisons hydrogénées stables et les combinaisons oxygénées supérieures. La déshydratation, se produisant aux dépens des atomes d'hydrogène et des oxhydryles, amène une diminution d'atomicité de 2 par chaque molé-

cule d'eau dégagée; au contraire, si elle se produit aux dépens des oxhydryles seulement, elle ne l'altère pas, ce qui a lieu par exemple dans le cas de déshydratation de formes avec un nombre d'oxhydryles égal à leur atomicité. De même, la transition d'un groupe à l'autre devrait amener une diminution d'atomicité de 2. Mais, comme l'atomicité des groupes augmente régulièrement d'une unité, celle des combinaisons hydrogénées diminue aussi d'une unité; ainsi, l'une est compensée par l'autre, et le résultat en est que la somme des deux atomicités est une constante qui égale huit, car nous avons à ajouter :

4.	5.	6.	7.
4 — 0	5 — 2	6 — 4	7 — 6

En désignant par n l'augmentation d'atomicité au-dessous de 4, par m le nombre de molécules d'eau dégagées par la génération de formes stables des formes primitives, l'atomicité des combinaisons oxygénées et hydrogénées sera exprimée par deux nombres additifs, dont la somme égale 8,

$4 + n - m.0$ pour les combinaisons oxygénées,
$4 + n - m.2$ pour les combinaisons hydrogénées.

Il est évident que $n = m$ quand il égale 0, 1, 2, 3, 4. Les liens qui existent entre les composés oxygénés et hydrogénés des éléments sont donc exprimés par le fait, que *le nombre de molécules d'eau dégagées par la déduction de formes hydrogénées stables des formes primitives est égal à l'augmentation d'atomicité d'après l'oxygène au-dessus de 4*. Si ce raisonnement est juste, la capacité des formes oxygénées et hydrogénées de s'unir à l'eau ou bien aux combinaisons qui lui équivalent doit être la même. Cette supposition justifiée, on aura une preuve de la vérité de nos thèses, ce qui précisément a lieu dans le groupe haloïde, dont l'atomicité est la plus haute de celles de tous

les groupes qui ont été examinés jusqu'ici; ce groupe offre donc un intérêt tout particulier, car il est clairement compréhensible que les rapports les plus simples sont toujours soumis à des rapports plus complexes. Cette dernière thèse est d'après moi d'une haute conséquence pour la théorie que je développe, car c'est dans le groupe haloïde qu'elle trouve principalement sa confirmation, grâce au riche matériel de faits connus d'un côté, de l'autre à une manifestation la plus évidente d'unités restant non saturées, ce qui dépend, il faut le croire, d'une non-saturation très marquée.

Le fait d'appartenir à chaque catégorie d'anhydrides doit, avant tout, être en rapport avec la capacité de s'unir à l'eau ou aux molécules des combinaisons équivalentes en quantité correspondant strictement à la série de l'anhydride. Autrement dit, toute forme donnée qui provient de la forme primitive par la perte d'un certain nombre de molécules d'eau doit revenir à son état primitif en s'unissant au même nombre de molécules. Les formes anhydrides de la même série devraient manifester une grande ressemblance dans leurs hydrates, c'est-à-dire dans leur rapport à l'eau de cristallisation. Le matériel qu'on possède est tout à fait suffisant pour vérifier cette règle. Aux trois formes d'anhydrides tertiaires correspondent : les acides perchlorique, perbromique et périodique et leurs sels de la forme 33, $R(OH)O^3$; les acides chlorique, bromique et iodique et leurs sels de la forme 35, $R(OH)O^2]''$, enfin les acides haloïdhydriques et leurs dérivés à la forme 40, $[RH]^{VI}$. Comme anhydrides tertiaires toutes ces formes doivent être capables de revenir aux formes desquelles elles sont provenues par l'union à l'eau; pour revenir aux anhydrides secondaires une molécule d'eau est nécessaire; pour revenir aux anhydrides primaires il en faut deux; enfin trois molécules d'eau sont indispensables pour les transformer en formes primitives. Cette manière d'envi-

sager les choses et de considérer les premiers hydrates des anhydrides haloïdes comme hydrates incomplets ou espèces d'anhydrides est adoptée maintenant par beaucoup de chimistes, grâce à la connaissance, par exemple, des hydrates de l'acide perchlorique et periodique, $HClO^4 + H^2O$, $HClO^4 + 2H^2O$ et $HIO^4 + 2H^2O$. Le composé $HClO^4 + H^2O$ correspond d'après le système que je propose à la 21e forme de la série des anhydrides secondaires $R(OH)^3O^2$. Les composés $HClO^4 + 2H^2O$ et $HIO^4 + 2H^2O$ correspond à la forme 9e de la série des anhydrides primaires $R(OH)^5O$. Ces derniers arguments nous amènent à la conclusion que c'est une nécessité logique qui nous fait admettre l'existence d'hydrates complets, correspondant à la forme primitive d'autant plus que la polybasicité de l'acide periodique est maintenant hors de doute. On est allé plus loin; on a réussi à apercevoir que la basicité de cet acide dépend de l'énergie des métaux. M. Blomstrand (1) a noté que l'acide phosphorique qui est déjà saturé par Na^2 l'est de même par Ag^3. Un phénomène semblable a lieu relativement à HIO^4 qui donne KIO^4, $Na^2H^3IO^6$ et Ag^5IO^6. Par conséquent, la forme des anhydrides tertiaires $R(OH)O^3$ correspond à un sel d'un métal plus énergique, celle des anhydrides primaires $R(OH)^5O$ à celui d'un plus faible.

Si la question des combinaisons haloïdes oxygénées peut être expliquée d'une manière satisfaisante, il faut convenir que c'est tout le contraire pour les combinaisons hydrogénées qui correspondent également au type des anhydrides tertiaires. Il s'est formé sur la saturation des combinaisons haloïdhydriques un point de vue arrêté, d'après lequel la monoatomicité des haloïdes dans leurs combinaisons hydrogénées est une des thèses principales de la forme atomique contemporaine. Cependant,

(1) C.-W. Blomstrand, *Journ. f. pract. Chem.*, N. F. H. 34, p. 442; 1886.



si l'on applique à la forme hydrogénée des haloïdes le même système d'arguments, celui de sa génération d'une forme primitive, il faudra reconnaître les formes hydrogénées des haloïdes pour des combinaisons non saturées d'une série strictement définie des anhydrides tertiaires, qui proviennent, comme on le sait, de la forme primitive par la perte de 3^{mol} d'eau. Cette perte s'opère aux dépens des 3 H et 3 (OH) : il ne faudra donc considérer que ces combinaisons où il existe six unités de saturation libres qui permettent l'annexion de H^2O, $2H^2O$, $3H^2O$.

Afin de vérifier cette déduction théorique, adressons-nous aux données expérimentales; nous verrons combien elle est justifiée. Examinons en premier lieu les acides haloïdhydriques. L'idée que nous nous sommes faite d'eux est fondée sur des observations trop exclusives, dans des conditions où l'eau était présente; or cette dernière peut, dans certains cas, obscurcir les propriétés de certaines combinaisons anhydres. Voyons, par exemple, les données de M. G. Gore (¹), qui a étudié à fond l'action du gaz chlorhydrique liquéfié et sec. La différence d'action entre ce dernier et ses dissolutions aqueuses est vraiment étonnante, sa faible action sur les métaux nous le démontre. Le magnésium, par exemple, ne s'est altéré qu'à la surface après sept jours d'immersion ; les électrodes de magnésium et de platine ne donnaient pas de courant électrique dans le liquide. Le zinc ne dégageait pas de gaz, il n'était pas non plus corrodé; de même avec le cadmium. L'étain ne dégageait pas de gaz, mais, après dix jours de contact, il s'est altéré, quoique pas entièrement. Le fer ne s'est pas altéré du tout après neuf jours de contact; sa surface est devenue légèrement terne. Les observations subséquentes de M. J.-B. Cohen (²) ont démontré que le gaz chlorhy-

---

(¹) *Proc. of the Roy. Soc.*, vol. XIV, p. 204; 1865.
(²) *Jahresb.*, p. 388; 1886.

drique sec n'agit que lentement sur le sodium et pas du tout sur l'aluminium. L'énorme différence entre l'acide chlorhydrique sec et sa dissolution aqueuse est donc évidente; M. G. Gore est d'avis qu'il est impossible de l'expliquer par le manque de contact, causé par la formation sur la surface de corps insolubles. Comme preuve, il cite le rapport de l'acide anhydre à la chaux, qui en était imprégnée et conservait en même temps dans toute sa masse la propriété de teindre en bleu le papier de tournesol. A l'état anhydre, HCl est caractérisé par les propriétés des anhydrides; il se rapproche encore de ces derniers par l'absence de conductibilité du courant électrique et aussi par l'incapacité de le produire en combinant une électrode de platine avec d'autres métaux, sauf cependant avec l'aluminium. Les faits cités sont d'accord l'un avec l'autre, si l'on considère l'acide chlorhydrique sec comme un anhydride, et cette dernière supposition doit naturellement être étendue aux autres acides haloïdhydriques. Dans ce dernier cas, ils devraient pouvoir s'unir à 1^{mol}, 2^{mol} et 3^{mol} d'eau et revenir ainsi à la forme primitive. En parcourant la littérature chimique, nous trouvons quelques indications sur cette question; MM. Pierre et Puchot (¹) ont découvert l'hydrate $HCl + 2H^2O$ avec point de fusion 18°; M. Berthelot (²) a obtenu celui qui correspond à $HBr + 2H^2O$ avec point de fusion —11°; enfin, M. Rozeboom (³) a démontré l'existence de $HBr.H^2O$ au-dessous de —15°,5. Ces hydrates correspondent aux formes RH^2OH et $RH^3(OH)^2$; par conséquent on est tout à fait dans le droit de s'attendre à des hydrates avec $3H^2O$ qui correspondraient à la forme primitive $RH^4(OH)^3$. Une allusion à l'existence de cette forme a été faite par M. Ber-

(¹) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII, p. 45.
(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XIV, p. 369.
(³) *Recueil de travaux chimiques des Pays-Bas*, 1886, t. V, p. 371.

thelot (¹), qui a trouvé que le maximum de concentration d'une dissolution aqueuse de HI répond à $HI.3H^2O$. Si je fais remarquer en outre que $HCl.3H^2O$ est une dissolution de 40 pour 100, du poids spécifique 1,2, et la dissolution concentrée habituelle, on est amené naturellement à la conclusion que la forme primitive $RH.3H^2O$ doit se manifester par une particularité quelconque des dissolutions, comme c'est le cas de $H^2SO^4 + 2H^2O$.

Quoique les faits cités plus haut ne donnent que des indications très vagues en ce qui concerne l'existence des hydrates, prévue par la théorie que je développe, ils m'encouragent quand même à chercher dans la nature des preuves des déductions théoriques. Il serait tout à fait naturel de prêter attention dans ce but aux sels, parmi lesquels on pourrait trouver des combinaisons hydratées haloïdhydriques, grâce à la quantité considérable de leurs combinaisons métalliques. En effet, parmi celles qui contiennent l'eau de cristallisation, nous rencontrons beaucoup de combinaisons correspondant aux formes les plus diverses, en commençant par la forme primitive du type trihydraté $R_n M^n + 3nH^2O$ et en finissant par les anhydrides secondaires du type monohydraté $R_n M^n + nH^2O$. Plus loin je désignerai partout les hydrates en rapport à un atome d'haloïde.

La forme primitive se rencontre dans les hydrates du type $R_n M^n + 3nH^2O$ des sels trihydratés suivants

$$(Ca, Mg, Cr, Co, Ni)Cl^2 + 6H^2O,$$
$$Sr(Cl^2, Br^2).6H^2O.$$

La forme de l'anhydride primaire se manifeste dans les sels suivants du type dihydraté $R_n M^n + 2nH^2O$

$LiCl.2H^2O$, $(Cr, Mn, Fe)Cl^2 4H^2O$, $(Al, Fe)Cl^3.6H^2O$,
$Na(ClBrI)2H^2O$, $(Cel, Mn)Br^2 4H^2O$, $PtCl^4.8H^2O$.

(¹) *Mécanique chimique*, t. II, p. 165.

Enfin la forme de l'anhydride secondaire est représentée dans les sels du type monohydraté $R_nM^n + nH^2O$

$$(Ca, Sr, Zn, Sn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) Cl^2.2 H^2O,$$
$$Ba (Cl^2, Bl^2, I^2).2 H^2O.$$

Nous avons ainsi un nombre suffisant de toutes les formes des sels possibles théoriquement.

La capacité de l'ammoniaque de remplacer l'eau de cristallisation nous porte à nous attendre à des combinaisons R_nM^n avec $n AzH^3$, $2n AzH^3$ et $3n AzH^3$. En effet, en voici des exemples :

$$Cu Cl.NH^3, Zn(Cl^2,Br^2) 2AzH^3, Cd Br^2 2AzH^3 \text{ du t. } R^n M_n + n AzH^3,$$
$$(Zn, Ni) I^2.4AzH^3 \quad » \quad R_n M^n + 2n AzH^3,$$
$$Ag Cl.3AzH^3 \quad » \quad R_n M^n + 3n AzH^3.$$

M. Troost (¹) a obtenu des combinaisons $AzH^4Cl^3AzH^3$ et $AzH^4Cl^6AzH^3$ et aussi AzH^4Br et AzH^4I avec AzH^3, $3AzH^3$ et $6AzH^3$. La structure des combinaisons avec $3AzH^3$ est évidemment

$$AzH^4RH^3(AzH^2)^3;$$

elle admet l'union avec trois molécules d'ammoniaque et forme

$$AzH^4R(AzH^4)^3(AzH^2)^3.$$

Dans les deux combinaisons nous avons la forme primitive $RH^4(OH)^3$ substituée; dans les combinaisons AzH^4Br et AzH^4J avec AzH^3 un anhydride secondaire substitué. Le remplacement de l'hydrogène de l'eau par les métaux donne naissance aux bases qui, en rapport avec les métaux haloïdes, jouent le rôle de l'eau; les sels naturels haloïdes naturels confirment cette substitution. Par exemple,

Atacamite...	$Cu Cl^2.3H^2O.CuO$	corresp. à	$R_nM^n + 3nH^2O$.
Mendipite ...	$Pb Cl^2.2PbO$	»	$R_nM^n + nH^2O$.

(¹) *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 578; t. XCII, p. 715.

Aussi, dans les combinaisons artificielles de M. Le Chatelier (1) :

$$CaCl^2.3CaO.B^2O^3 \quad \text{correspond à} \quad R_nM^n + 3nH^2O,$$
$$CaCl^2.CaO.F^2O^3 \quad » \quad R_nM^n + 2nH^2O.$$

La loi des équivalents exige que les corps qui se combinent en rapports donnés soient remplacés l'un par l'autre dans le même rapport : donc les cas de remplacement de l'eau par des sels ne sont pas impossibles. Les sels de l'acide orthophosphorique H^3PO^4, qui correspond à un anhydride primaire $P(OH)^3O$ de la forme primitive $P(OH)^5$ doivent remplacer l'eau dans des proportions en rapport avec le nombre de groupes PO^4.

Les substitutions de cette espèce se rencontrent dans toute une famille de minéraux, connus sous le nom d'*apatites*, dont les phosphates peuvent être remplacés par des arséniates et des vanadates.

Apatite...........	$CaCl^2.3Ca^3(PO^4)^2$,
Pyromorphite.....	$PlCl^2.3Pb^3(PO^4)^2$,
Mimetèse.........	$PbCl^2.3Pb^3(AsO^4)^2$,
Vanadinite........	$PbCl^2.3Pb^3(VO^4)^2$.

M. Ditte (2) a démontré qu'on peut obtenir artificiellement les minéraux qui contiennent des phosphates, des arséniates et des vanadates de Ca, Sr, Ba, Mg, Fe, Mn et Pb, combinés aux chlorures, bromures et iodures des mêmes métaux.

Si l'on admet que chaque atome d'haloïde dans les combinaisons métalliques a six unités de saturation libres, il est facile d'expliquer l'existence de composés découverts par Gustavson, qui présentent des chlorures et bromures

(1) *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 276.
(2) *Ibid.*, t. XCIX, p. 792.

d'aluminium, combinés avec le benzène et le toluène

$$Al(Cl^3, Br^3).3C^6H^6,$$
$$Al(Cl^3, Br^3).3C^7H^8.$$

Ces composés correspondent à la forme primitive, donc au type trihydraté $R_nM^n + 3nH^2O$, car chaque molécule de benzène et de toluène peut fournir six unités de saturation libres. Ces exemples justifient tout ce qui a été prédit plus qu'on ne pouvait l'espérer; on est encouragé donc à faire suivre les déductions, qui se confirment d'une manière si complète. Si les combinaisons haloïdhydriques et leurs dérivés doivent être considérés comme des anhydrides tertiaires capables de s'unir par trois molécules d'eau ou d'en remplacer autant, il est tout naturel qu'on cherche à trouver des combinaisons d'acides haloïdhydriques avec leurs sels et leurs haloïdanhydrides. Je cite les combinaisons de cette espèce, décrites par M. Engel (¹). D'abord les représentants de la forme primitive :

$$(Cd, Hg)Cl^2.2HCl(7H^2O),$$
$$Cu\,Cl^2.2HCl(5H^2O),$$
$$HCl^5.2HCl(11H^2O),$$

Je parlerai plus tard du rôle de l'eau mise entre les parenthèses.

Les combinaisons suivantes démontrent le remplacement de HCl par trois molécules d'eau

$$(Sn, Cu)Cl^2.HCl.3H^2O,$$
$$(Sn, Pt)Cl^4.2HCl.6H^2O,$$

Comme anhydrides primaires on a

$$Zn\,Cl^2.HCl.2H^2O,$$
$$Au\,Cl^3.HCl.4H^2O.$$

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, 1889 [3], t. IX, p. 693.

Enfin on a la forme des anhydrides secondaires

$$FeCl^3.HCl.2H^2O.$$

L'existence de sels acides haloïdhydriques embrasse aussi les sels haloïdhydriques doubles, dont la formation doit se produire d'après la loi générale des substitutions de l'hydrogène dans les acides par les métaux. Le nombre des sels doubles est si considérable et leur composition si variée, que j'aurais pu citer de nombreux exemples justifiant ma classification, en rapport aux trois types de composés 1° monohydratés; 2° dihydratés, et 3° trihydratés. On peut s'en convaincre en consultant le *Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie* de C.-F. Rammelsberg.

Ainsi, toutes les thèses théoriques correspondent exactement aux données expérimentales; s'appuyant sur cela, on a la possibilité de subordonner les rapports analogues aux mêmes thèses fondamentales. Ces raisonnements sont indispensables pour déduire l'atomicité du fluor, car ses combinaisons oxygénées n'ont pas encore été obtenues, et, par conséquent, on n'a aucun fondement pour déduire des formes de combinaison de l'hydrate primitif, comme pour les autres haloïdes. Mais, malgré l'absence de formes oxygénées du fluor, il n'y a pas de raison de supposer que son atomicité soit différente de celle de ses analogues, surtout quand on se rend compte de l'analogie qui existe entre ses formes de combinaison : l'acide fluorhydrique, les sels métalliques simples, les fluoranhydrides, enfin ses sels doubles et les formes correspondantes des autres membres du même groupe. Comparons toutes ses combinaisons et commençons par l'acide fluorhydrique, dont les propriétés principales sont la répétition de celles des autres haloïdes. Cet acide s'unit à l'eau, donnant naissance à un hydrate défini $HF.2H^2O$, avec point d'ébullition à 120°; il est analogique aux hydrates cristallins $HCl.2H^2O$ et $HBr.2H^2O$.

Le sel de Marignac $ZnF^2.4H^2O$ y correspond. Ces deux composés fluorés appartiennent au type de l'anhydride primaire $FH^3(OH)^2$. Comme représentant de la forme primitive $FH^4(OH)^3 = FH + 3H^2O$, on a le sel du type trihydraté $CrF^3.9H^2O$ (1), qui correspond à $CrF^3 3NH^4F$. Les sels du fluor donnent aussi des apatites qu'on peut considérer comme sels du type trihydraté $R_nM^n + 3nH^2O$. Outre l'apatite habituelle $CaF^2.3Ca^3(PO^4)^2$, on connaît aussi les sels doubles du type monohydraté $R_nM^n + nH^2O$.

Durangite......	$Na.F.Al(PO^4)$
Wagnérite......	$MgF^2Mg^3(PO^4)^2$
Triplite........	$(Mn, Fe)F^2.(MnFe)^3(PO^4)^2$

La capacité de s'unir à, ou de remplacer H^2O, $2H^2O$, $3H^2O$ se remarque facilement dans les combinaisons doubles du fluor; leur mode de formation se voit clairement si l'on se rend compte de ce que chaque combinaison du fluor, rapportée à une autre, correspond à $3nH^2O$, si n exprime le nombre de molécules des fluorures. Sous ce point de vue, l'existence des sels fluorés acides est expliquée suffisamment par l'heptatomicité du fluor, et, par conséquent, les combinaisons KF.HF, NaF.HF, $AzH^4F.HF$ sont en complète analogie avec les sels trihydratés. De tous les composés du fluor, ce sont ses sels doubles et ses combinaisons avec les éléments tétratomiques, qui sont le plus complètement étudiées et offrent des particularités très définies; par exemple, les fluorures du silicium.

La réaction qui se produit entre une dissolution aqueuse de HF et la silice est accompagnée par un violent dégagement de chaleur, dont la quantité est proportionnelle à la quantité d'acide, jusqu'à ce que celle-ci ait atteint le rapport 8HF sur SiO^2. Pour cette raison, M. Thomsen (2)

(1) *Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch.*, B. 23, Ref. 760.

(2) *Thermochemische Untersuchungen*, von J. Thomsen, B. 2 S. 419.

considère comme combinaison normale le composé

$$SiF^4.4HF,$$

quoique les sels de l'acide fluosilicique correspondent à la combinaison $SiF^4.2HF$; mais il est néanmoins nécessaire d'admettre l'existence de $SiF^4.2HF.6H^2O$ et pour plusieurs causes. En premier lieu, Berzélius a démontré qu'une dissolution aqueuse d'acide fluosilicique peut être condensée sans décomposition de l'acide jusqu'au rapport $6H^2O$ pour H^2SiF^6, ce qui indique la présence d'un hydrate défini. En second lieu, toute une série de sels correspond à cet hydrate :

$$SiF^4(Mg, Zn, Mn, Co, Ni, Cu)F^2.6H^2O.$$

La correspondance de $6H^2O$ à $2HF$ est évidente dans cette série. Mais une preuve encore plus frappante, c'est l'existence de combinaisons doubles du fluor avec les analogues du silicium les plus proches : le titane, le zirconium et l'étain. Ces éléments forment des composés du type $M^{IV}F^4.4HF$.

$$TiF^4.HF.3NaF,$$
$$ZrF^4.2'(Cd, Mn)F^2.(6H^2O),$$
$$ZrF^4.2(Zn, Ni, Cu)F^2.(12H^2O),$$
$$SnF^4.4AzH^4F,$$
$$SnF^4.HF.3KF.$$

Dans les formes incomplètes, c'est-à-dire quand le nombre d'atomes du fluor, dans des combinaisons d'une atomicité inférieure, est moindre que dans celles d'une atomicité supérieure, on aperçoit des substitutions directes de chaque MF par $3H^2O$. Par exemple,

$$TiF^4(Mg, Mn)F^2.6H^2O,$$
$$ZrF^4(Zn, Ni)F^2.6H^2O,$$
$$SnF^4(Mg, Zn, Cd, Mn, Ni)F^2.6H^2O.$$

Ces combinaisons nous offrent la forme primitive des types des sels hydratés. Mais il existe aussi des formes an hydrides dont les représentants sont assez nombreux. Pour l'anhydride primaire $FH^3(OH)^2$, on a les sels dihydratés

$$SiF^4(Pb.Cu)F^2.4H^2O,$$
$$TiF^4.CuF^2.4H^2O,$$
$$SnF^4.CuF^2.4H^2O.$$

Comme représentants de l'anhydride secondaire $FH^2(OH)$, on a des sels du type monohydraté

$$SiF^4(Li^2, Sr, Pb)F^2 + 2H^2O,$$
$$TiF^4.SrF^2.2H^2O,$$
$$SnF^4(Li^2, Ca, Sr)F^2.2H^2O.$$

Fondés sur ces données expérimentales, qui n'épuisent cependant pas tout notre savoir dans cette direction, nous sommes logiquement amenés à la conclusion que les combinaisons du fluor sont identiques dans leurs formes à celles des autres haloïdes, et, par conséquent, tout ce qui a été dit à propos des composés du chlore, du brome et de l'iode se rapporte également à ceux du fluor; l'heptatomicité du fluor est donc prouvée par ces faits. Or, si elle est prouvée, voici la formule commune des combinaisons haloïdes :

$$R_m M^m + (m - n)RM + n(kH^2O).$$

m est la plus haute atomicité d'un élément combiné avec l'haloïde. Dans le cas de sels anhydres, $n = 0$, et on a alors la forme complète. Dans le cas de sels aqueux, le nombre d'atomes d'haloïde dans le second sel est moindre que celui dans le premier. La quantité d'eau est déterminée par n, dont la valeur peut monter jusqu'à m (dans le cas de sels aqueux simples), et, outre cela, $k = 3, 2, 1$, conformément à : 1° la forme primitive; 2° l'anhydride primaire, et 3° l'anhydride secondaire. Cette formule est

applicable à la plupart des sels haloïdes aqueux, simples, acides et doubles. Mais elle n'épuise pas toutes les formes des sels aqueux, car beaucoup d'entre eux contiennent une quantité d'eau beaucoup plus considérable que celle exprimée par la formule. Il n'y a pas de nécessité de s'adresser, dans ce cas, à une nouvelle thèse quelconque, on n'a qu'à suivre les conséquences de l'heptatomicité des haloïdes dans leurs dérivés oxygénés.

L'union des molécules dans les combinaisons haloïdes, par exemple dans les sels acides, peut-être représentée d'une façon analogue à celle qu'on applique aux composés organiques, où l'on admet les liens multiples par une union sextuple

$$\mathrm{K-.-R,\overset{=}{\underset{=}{=}}R-.-H.}$$

Mais l'union des molécules peut se conserver même dans le cas d'union simple, quand, par conséquent, il y aura 10 unités de saturation libres, 5 sur chaque atome haloïde. Une union avec de nouveaux groupes peut se faire aux dépens de ces 10 unités; il en résultera que 2 atomes haloïdes combinés l'un avec l'autre peuvent s'unir à 5 molécules d'eau. La formule générale des combinaisons aqueuses doubles des haloïdes sera

$$\mathrm{R}_m\mathrm{M}^m + (m-n)\mathrm{RM} + n(k\mathrm{H^2O}) + 5(m-n)\mathrm{H^2O}.$$

Il en résulte que le nombre des molécules d'eau pour la forme primitive ou pour les sels du type trihydraté sera, si $k = 3$,

$$3n + 5m - 5n = 5m - 2n.$$

Pour la forme de l'anhydride primaire, pour le type des sels dihydratés

$$2n + 5m - 5n = 5m - 3n.$$

Pour l'anhydride secondaire ou pour le type monohydraté

$$n + 5m - 5n = 5m - 4n.$$

Appliquons, par exemple, cette formule à la forme la plus ordinaire des sels doubles $M^{IV}R^4.2MR$ Les hydrates qu'on en déduit sont

$$M^{IV}R^4.2MR + 16H^2O, 14H^2O, 12H^2O.$$

Les hydrates de la forme complète, quand $n = 0$,

$$M^{IV}R^4.4MR + 20H^2O.$$

Je n'ai pas rencontré un seul cas où la quantité d'eau, d'après la formule, fût insuffisante pour expliquer la forme donnée. Dans l'énorme majorité des cas, j'ai examiné des sels avec une quantité d'eau beaucoup moindre. Tels sont les nombres de molécules d'eau placés entre parenthèses et cités plus haut, qui correspondent au membre dernier de la formule générale.

Jusqu'ici nous n'avons examiné que les anhydrides entiers, qui proviennent de la forme primitive par le dégagement d'un nombre entier de molécules d'eau; mais, de même qu'il arrive avec les acides nitrique, phosphorique, etc., il est possible d'obtenir des anhydrides fractionnés par le dégagement d'un nombre impair de molécules d'eau, de deux molécules de la forme primitive. Les anhydrides de cette espèce devraient, d'après moi, figurer sous le nom de *pyroanhydrides*, pour éviter toute sorte de confusion avec les premiers. Les formes pyroanhydrides se rencontrent souvent dans les combinaisons haloïdes aqueuses; mais je m'abstiens d'en parler, pour ne pas compliquer la question discutée.

Les raisonnements émis sur l'heptatomicité des haloïdes dans leurs dérivés haloïdhydriques peuvent être vérifiés par des recherches sur leur réfraction spécifique; cette propriété devrait naturellement être en relation avec la sa-

turation des composés, tout juste comme nous l'avons vu pour le carbone, l'azote et le soufre. Ces recherches pourraient, d'après moi, expliquer la structure des cyanures, ces analogues des sels haloïdhydriques. La similitude qui existe entre les unes et les autres serait expliquée par l'atomicité de ce groupe. Le carbone étant tétratomique et l'azote pentatomique, le cyanure devrait être heptaatomique

$$\equiv C -.- N \equiv$$

De là, la similitude des formes des cyanures et des haloïdures ; la différence entre eux, dans les certains traits, dépend de la différence d'affinité possédée par les deux éléments.

La déduction de la heptatomicité du fluor d'après l'analogie de ses dérivés hydrogénés seulement, faute de combinaisons oxygénées, est d'accord avec la position de cet élément dans le système périodique.

L'infaillibilité de ce critère, pour juger des formes et des propriétés de différents éléments, devient de plus en plus évidente. Basé sur ces faits, on pourrait même aller plus loin et déduire la hexatomicité de l'oxygène dans ses dérivés hydrogénés, quoique nous n'en ayons pas encore de preuves directes; mais des recherches dans cette direction pourraient amener à des faits qui justifieraient cette supposition. En effet, si l'on écarte les soi-disant combinaisons moléculaires, et si l'on considère tous les composés chimiques comme combinaisons atomiques, on devra nécessairement chercher les causes inconnues de l'union dans ces corps peu constants, mais possédant toutes les individualités chimiques qu'on trouve parmi les combinaisons aqueuses cristallines et les dissolutions. Pour expliquer cette union, il est indispensable d'admettre que, outre les deux unités de saturation de l'oxygène, clairement exprimées, il en existe encore quatre qui n'ont qu'une énergie très faible, mais sont toujours capables de se manifester par la formation de composés faibles et peu

constants. Une analyse détaillée de cette question n'était pas dans le but de ce Mémoire; la grande importance qu'on doit y attacher exige des recherches spéciales qui, prochainement, feront l'objet de mes travaux.

Pour compléter cet exposé et pour en finir avec la question des formes de combinaison des éléments, je me permettrai encore quelques mots en faveur du 8e groupe des éléments, dont l'atomicité est la plus haute. Par le fait de leur haute atomicité, ils doivent offrir des formes tout à fait indépendantes et inconnues dans les groupes précédents. Cette atomicité se manifeste, à part les combinaisons oxygénées OsO^4 et RuO^4, dans des combinaisons comme $Ni(CO)^4$ et son analogue $PtCl_2(CO)^3$, obtenues par M. Schützenberger (1). En appliquant aux éléments du 8e groupe notre méthode de déduction des formes, il est facile d'en obtenir 54, formant 5 séries : une série de formes primitives et quatre séries d'anhydrides. La série des anhydrides quaternaires n'a que des formes sans hydrogène :

$$RO_4, \quad RO_3, \quad RO_2, \quad RO.$$

Dans les groupes précédents, il a été démontré qu'une dépendance existe entre la stabilité des formes et le degré de leur déshydratation. D'après quoi ce seraient les formes d'anhydrides quaternaires, celles qui sont citées, qui seraient les plus stables. L'absence dans ce groupe d'hydrates stables est compréhensible comme suite d'une même loi qui gouverne les formes stables de tous les groupes dès le cinquième. La cause de cette loi nous est encore inconnue; mais, en l'appliquant à l'étude des composés chimiques, nous devons convenir qu'elle promet d'expliquer mainte chose inexpliquée dans la composition atomique des combinaisons.

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXI, p. 359.



SUR LES PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES VAPEURS.

ÉTUDE SUR LES VAPEURS D'ÉTHER PAR RAPPORT AUX LOIS DE BOYLE ET DE GAY-LUSSAC;

PAR M. ANGE BATTELLI [1].

---

1. Les expériences faites jusqu'à présent sur les propriétés thermiques des vapeurs ne suffisent pas encore pour pouvoir en déduire des lois bien sûres, de manière à reconnaître la justesse des résultats théoriques auxquels nous conduit la Thermodynamique. Plutôt arrive-t-il même trop souvent de tomber sur de graves discordances entre les données que nous fournit l'expérience et celles que nous impose la théorie, sans que, pour cela, il nous soit possible de décider si la faute est due à l'expérience, ou plutôt à une inexactitude de la théorie elle-même. En effet, on est bien souvent obligé d'avoir recours aux résultats de différents expérimentateurs, en voulant appliquer la même formule, qui n'ont pas fait usage de substances également purifiées; et d'autre part il est connu que la présence d'impuretés, même minimes au point de s'effacer aux agents chimiques mêmes, peuvent modifier souvent profondément les propriétés physiques d'un corps.

C'est bien pour cela qu'il m'a paru d'un grand intérêt d'étendre l'étude expérimentale des propriétés principales des vapeurs à des limites très éloignées de température et de pression, en me servant de substances bien purifiées et conservées toujours identiques.

Mon projet est de trouver pour plusieurs vapeurs:

1° La manière de se comporter en comparaison de la

---

[1] Résumé du Travail paru dans les *Memoires de l'Acad. de Turin*, Sér. II, Vol. XL.

loi de Boyle, depuis le point de saturation jusqu'à l'état de gaz;

2° La manière de se comporter en ayant égard à la loi de Gay-Lussac;

3° La densité à l'état de saturation aux diverses températures;

4° La tension à l'état de saturation aux diverses températures;

5° La densité du liquide aux diverses températures sous la pression de sa propre vapeur;

6° La chaleur spécifique aux diverses températures;

7° La chaleur d'évaporation aux diverses températures;

8° La chaleur spécifique du liquide aux diverses températures.

J'ai déjà établi les quatre premiers éléments pour l'éther, et, avant de les exposer dans cette étude, je rappellerai brièvement les études faites jusqu'à présent sur le même sujet.

2. Les expériences faites par Cagniard de la Tour en 1822, celles de Cahours en 1845, et celles de Bineau en 1846 avaient établi que les vapeurs voisines aux points de liquéfaction s'éloignaient de la loi de Boyle et de celle de Gay-Lussac, ce qui donna motif à quelques chimistes de douter que la loi d'Avogadro fût applicable au voisinage de la liquéfaction, puisqu'elle ne pouvait, en de telles conditions, servir à calculer le poids moléculaire. Alors commença à gagner du terrain l'idée soutenue principalement par Horstmann (¹), qu'à des températures éloignées de la liquéfaction un volume de vapeur contient le même nombre de molécules qu'un volume égal d'hydrogène mis dans les mêmes conditions, pendant qu'à des températures plus basses il

(¹) *Ann. der Chem. und Pharm.*, Supp. VI, p. 51; 1868.

en possède un nombre plus élevé, augmentant avec la diminution progressive de la température.

D'autres chimistes, au contraire, s'appuyant surtout sur les expériences de Naumann ([1]), sans même contredire la loi d'Avogadro, admettaient que les vapeurs, comme les liquides, fussent constituées non seulement par de simples molécules, mais par des groupes de molécules qui augmentent de nombre et grandissent suivant l'élévation ou l'abaissement de la température.

Mais on ne put ainsi obtenir la solution complète du problème, faute de données suffisantes.

Toutefois, après les recherches très précises de Regnault([2]) sur les vapeurs de l'eau — quoique partant d'un autre point de vue, l'auteur ayant voulu établir entre quelles limites cette vapeur se comportait comme un gaz, — il resta acquis que celles-ci, entre les températures de 30° C. à 55° C., c'est-à-dire au moment où la tension de la vapeur atteint à peine les $\frac{4}{5}$ de la valeur de la tension *maxima,* il resta acquis et bien prouvé que ces vapeurs suivaient aussi bien la loi de Boyle que celle de Gay-Lussac.

Les premières expériences pourtant qui établirent en certaines limites l'influence exercée par la température et la pression sur les densités des vapeurs furent exécutées par Fairbairn et Tate ([3]) sur la vapeur de l'eau. Elles embrassent les températures de 58° à 145° C; quoique l'appareil dont on se servit ne pût se prêter à une très grande exactitude, pourtant ces expériences prouvèrent évidemment qu'entre des intervalles bien établis de température le coefficient de dilatation de la vapeur d'eau s'éloignait d'autant plus du coefficient de l'air que la vapeur s'éloignait davantage de son état de saturation.

([1]) *Ann. der Chem. und Pharm.,* t. CLV, p. 325; 1870.
([2]) *Mém. de l'Acad. franç.,* t. XXVI, p. 200.
([3]) *Phil. Magaz.,* Sér. IV, t. XXI, p. 230; 1861.



Hirn [1], de même, détermina la densité de la vapeur d'eau à diverses températures et sous les pressions de 1, 3, 4 et 5 atmosphères, par une méthode dont le principe est analogue à celle de Dumas.

Se basant sur une expérience de Hirn, Wüllner [2] calcula les coefficients de dilatation entre 0° et cinq autres températures, jusqu'à 118°, 5 et 246°, 5, sous la pression de 1^{atm}. Or, ces coefficients diminuent progressivement avec l'élévation de la température et s'approchent par là du coefficient de dilatation des gaz.

Mais les expériences les plus vastes sont celles de Herwig [3], qui varia la pression et la température.

Il étendit l'étude des vapeurs à l'alcool, à l'éther, au chloroforme, au sulfure de carbone, à l'eau et au bromure d'éthyle.

En multipliant les valeurs des pressions mesurées par lui-même par les volumes pris à une température constante, il obtint des résultats qui diminuaient progressivement avec l'élévation de la pression pour les diverses températures. Herwig compara les produits $p'v'$ de la vapeur prise à son état de saturation avec les produits pv au moment où la vapeur suivait les lois de Boyle et de Gay-Lussac et trouva, pour les six substances étudiées par lui, le rapport suivant :

$$\frac{pv}{p'v'} = C\sqrt{T},$$

où C est une constante et T la température absolue.

De plus, selon ses expériences, la constante C serait la même pour toutes les six substances et égale à 0,0595.

Ce rapport nous faciliterait non seulement la manière de calculer les valeurs de v' pour les diverses températures,

(1) *Théorie mécanique de la Chaleur.* Paris, 1862.
(2) *Lehrb. des Experimental. Physik,* t. III, p. 664; 1875.
(3) *Pogg. Ann.,* t. CXXXVII, p. 592; 1865.

mais nous conduirait à une autre conclusion de haute importance, savoir que toutes les vapeurs, à une température égale pour toutes, suivraient la loi de Boyle jusqu'au moment de saturation. Cette température s'obtient facilement par la formule citée en faisant

$$\frac{pv}{p'v'} = 1 = C\sqrt{T},$$

d'où il résulte

$$T = 282°,59 \text{ (en comptant du zéro absolu)} = 9°,58 \text{ C}.$$

Herwig ne put vérifier cette conséquence de sa formule ni pour l'alcool, ni pour l'eau, ni pour le bromure d'éthyle, n'opérant pas sur ces substances à des températures assez basses. Même pour l'éther à 6°,1 C. il obtint le produit $p'v' = 16594$, inférieur à pv qui était égal à 17090, pendant que, selon le rapport

$$\frac{pv}{p'v'} = 0,0595\sqrt{279,1},$$

le premier produit aurait dû être le plus grand.

Pour le sulfure de carbone, il fit des expériences aussi à 8°,5, et il en conclut qu'à cette température la vapeur suit assez exactement la loi de Mariotte, jusqu'au moment de la saturation, ce qui n'est pas prouvé par ses propres résultats.

Il faut noter encore que Herwig n'étendit pas les expériences, pour aucune des substances, au delà du point d'ébullition.

Il ne fut pas possible à Herwig de formuler une loi qui exprimât la variation du volume avec la pression aux diverses températures dans l'intervalle compris entre l'état de gaz parfait et la saturation.

En examinant enfin les volumes v_1 et les pressions p_1, sous lesquelles les vapeurs étudiées par Herwig commencent à se comporter comme un gaz, il résulterait, selon ses

chiffres, que ces volumes ne diminuent pas toujours avec l'élévation de la température, mais qu'au contraire pour certaines vapeurs, à partir d'un point déterminé, ils augmentent plutôt sensiblement. Le même fait se répète pour les pressions p_1, savoir : elles n'augmentent pas continuellement avec la température, mais, après avoir augmenté au commencement, arrivées à un certain point, elles tendent à diminuer jusqu'à rejoindre un minimum et commencent ensuite à augmenter. Voulant se servir d'une représentation graphique autant pour v_1 que pour p' à l'état de saturation en fonction de la température, on pourra couper la courbe de v_1 en deux points par une parallèle à l'axe des abscisses, de manière qu'elle rencontre aussi la ligne des volumes de la vapeur saturée. Et par là il faudrait conclure que l'unité de poids d'une substance limitée à un volume constant pût se trouver, à une certaine température, entièrement à l'état de vapeur saturée, pour passer à l'état de vapeur non saturée avec l'élévation de la température, en s'approchant toujours à l'état de gaz parfait, retourner de nouveau à l'état de vapeur pour s'éloigner enfin d'autant plus de l'état de gaz que la température s'élèverait davantage.

Également la même tension pourrait avoir lieu à température plus basse à l'état de vapeur saturée, à température plus élevée à l'état de gaz, à température encore plus élevée à l'état de vapeur, et enfin de nouveau à l'état de gaz.

On pourrait déduire de ces considérations une conséquence singulière par rapport au coefficient de dilatation des vapeurs à volume constant et à pression constante. Le produit du volume par la pression à l'état de vapeur étant moindre que le produit correspondant à l'état de gaz, il s'ensuit que, le volume restant constant, quoiqu'on passe avec l'élévation de la température du premier état au second, le coefficient d'augmentation de la pression est plus élevé

que celui du gaz ; mais, plus tard, augmentant encore la température, il se produit dans la substance le changement inverse et ce coefficient devient inférieur à celui d'un gaz parfait. Les valeurs de ces coefficients commencent donc par augmenter avec l'élévation de la température, rejoignent la valeur du gaz parfait pour continuer ensuite à diminuer.

Faisant un raisonnement analogue, il résulte, par les expériences de Herwig, que le coefficient de dilatation d'une vapeur à pression constante, au moment de son passage de l'état de vapeur à celui de gaz, est supérieur au coefficient relatif à un gaz parfait; plus tard, alors qu'arrive le changement inverse, il diminue; c'est-à-dire que ce coefficient de dilatation diminue au commencement avec l'élévation de la température, rejoint celui d'un gaz parfait et continue à diminuer graduellement jusqu'à un minimum, après quoi il recommence à augmenter, et ainsi de suite.

Je reviendrai sur ces conséquences des valeurs trouvées par Herwig en faisant la discussion des résultats de mes recherches. En attendant, il sera aisé de noter que les limites de température et de pression entre lesquelles s'étendent les expériences de Herwig sont trop étroites pour arriver à une conclusion propre à subir une généralisation.

Herwig étudia encore d'une autre manière les propriétés des vapeurs par rapport à la loi de Gay-Lussac ([1]), et obtint des résultats qui prouveraient encore qu'en diminuant la température, le produit $p'v'$ tend à s'approcher d'une valeur constante.

Après les expériences de Herwig, viennent celles de Wüllner et Grotriau ([2]), qui étudièrent les mêmes vapeurs.

([1]) *Pogg. Ann.*, t. CXLVII, p. 161; 1872.
([2]) *Wied. Ann.*, t. XI, p. 545; 1880.

Ils trouvèrent que la loi énoncée par lui s'adaptait assez bien aux nombres observés, exception faite pour la constante C de la formule, qui ne restait pas la même pour toutes les vapeurs. Cette constante prenait des valeurs diverses, pour certaines d'entre elles, pour des intervalles divers de température.

Pendant le courant de la même année, P. Schoop ([1]) fit des recherches sur la densité des vapeurs de benzine, du formiate de méthyle, du formiate d'éthyle, de l'acétate de méthyle, du propionate de méthyle, de l'acétate d'éthyle et du formiate de propyle; en traçant pour les diverses températures les courbes de densité en fonction des pressions, il trouva que pour lesdites vapeurs les courbes avaient la disposition de celles des corps qui se dissocient.

Il s'occupa, en outre, d'étudier la formule de Herwig, mais ne put appliquer ses résultats à des températures un peu élevées, comme il l'aurait désiré et comme c'était aussi nécessaire pour bien pouvoir analyser la formule. Pour les températures dont il se servit, il lui était impossible d'atteindre l'état de saturation.

Dans l'année 1886, les professeurs W. Ramsay et S. Young ([2]) commencèrent un travail important sur l'évaporation et la dissociation, travail qui ne paraît pas encore être complet. Ils étudièrent l'alcool éthylique, l'éther, les alcools méthylique et propylique et des mélanges de ces substances, en cherchant la manière de se

---

([1]) *Die Aenderung der Dampfdichten* (*Inaugural-Dissertation;* Zurich, 1880).

([2]) *Phil. Trans.*, P. I, p. 123; *ibid.*, P. II, p. 1; 1886. — *Trans. Chem. Soc.*, p. 790; 1886. — *Proc. of the Roy. Soc. of London*, t. XLII; 1887. — *Phil. Mag.*, t. XXIII, p. 435, 1887; t. XXIV, p. 196; 1887. — *Journ. Chem. Soc. of London*, n° 299, p. 755; 1887. — *Proc. of the Roy. Soc.*, t. LIV, p. 387; 1888.

comporter de la densité des vapeurs pour différentes températures et sous pressions diverses.

Enfin, pendant le cours de mes recherches, parut une étude de Perot ([1]) sur la mesure du volume spécifique des vapeurs saturées, dans laquelle il examine la formule de Herwig en trouvant que le coefficient C change avec la température.

Du court aperçu de ces travaux résulte le grand intérêt que pourrait présenter une recherche exacte et étendue des densités des vapeurs saturées sous les différentes pressions et températures, non seulement pour mettre en relation les résultats avec les autres propriétés encore inconnues des mêmes échantillons et pour y comparer les formules théoriques, mais aussi dans l'intention de mieux connaître la manière de se comporter des vapeurs par rapport à la loi de Mariotte et de Gay-Lussac, principalement sous des pressions très hautes et à des températures très élevées ou très basses.

3. L'appareil dont je me sers est composé, dans ses parties essentielles, d'une éprouvette de verre exactement graduée qui sert à contenir la vapeur en étude; d'une cuvette où l'on renverse l'éprouvette; d'une enveloppe, qui contourne l'éprouvette même pour la porter aux différentes températures; d'un manomètre, qui sert pour produire les pressions et qui peut être mis en communication directe avec l'éprouvette au moyen de la cuvette; de plus, deux engins spéciaux, servant à introduire successivement dans l'éprouvette les quantités nécessaires de vapeurs et pour reconnaître avec exactitude le premier instant où commence la saturation.

Préparation de l'éprouvette. — L'éprouvette, à parois épaisses, est longue de 65^{cm} et a le diamètre interne de

([1]) *Annalès de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIII, p. 145; 1888.

$1^{cm},7$. Elle est graduée en millimètres dans le sens de sa longueur, soudée à son extrémité libre avec un tube A de verre, à parois solide, du diamètre intérieur de 6^{mm} et long de 75^{cm}, qui se termine par un court tube B de beaucoup plus large et joint à un cylindre de fer V, vide à l'intérieur, et dont la superficie externe porte l'empreinte d'une vis pour pouvoir s'adapter solidement à la cuvette.

Le premier soin fut celui d'étalonner la graduation de l'éprouvette après l'avoir bien lavée et essuyée. Ensuite on détermina le coefficient de dilatation cubique du verre, dont elle était constituée, en fabriquant un dilatomètre avec un morceau séparé de l'éprouvette même qui, originairement, était longue d'un mètre. Le dilatomètre fut rempli avec du mercure pur et sec en le portant successivement à la température de 0°, de 100° et de 200°; on obtient ainsi pour coefficient moyen de dilatation entre les deux températures extrêmes,

$$0,0000242.$$

Avant de se servir de l'éprouvette, il fallait bien la nettoyer avec tous les soins possibles, afin qu'il ne restât aucune impureté adhérente au verre. Pour cela, on la nettoya avant tout, mécaniquement, avec du papier de soie, en la lavant ensuite avec de l'alcool et de l'éther, puis avec de l'eau et enfin avec de l'acide nitrique. Après suppression de l'acide, on la lava de nouveau avec de l'eau distillée et ensuite avec de l'alcool distillé. Après cela on la sécha, en y faisant passer pendant un certain temps un courant d'air chaud, qui avait traversé des tubes desséchants et un filtre.

4. *Cuvette.* — La cuvette est un récipient de bois de noyer, à section carrée, et dont le fond est formé par une pièce massive de fer fondu. On y a pratiqué une cavité cylindrique profonde de 5^{cm} et large de 4^{cm}, dont les pa-

rois portent un pas de vis moteur sur lequel s'articule la vis du cylindre V. La cavité se continue ensuite, en devenant plus étroite, par un petit canal horizontal muni à son extrémité d'une clef, qui permet d'ouvrir et d'interrompre la communication avec l'extérieur.

Du côté opposé au trou étroit, la paroi du cube est traversée par une tige qui tourne dans la paroi elle-même à frottement très dur; elle sert, avec le disque horizontal soutenu dans le trou, à l'introduction de la quantité voulue de liquide dans l'éprouvette.

Pour renverser l'éprouvette dans la cuvette, sans le risque qu'il n'y pénètre de l'air, on a fermé l'ouverture du cylindre avec une calotte de verre convexe, dont le bord est recouvert d'une peau de daim s'adaptant exactement sur le bord du cylindre. La calotte présentait au centre de figure une petite ouverture à travers laquelle on pouvait verser du mercure dans le tube, jusqu'à remplir tout l'espace recouvert par la calotte.

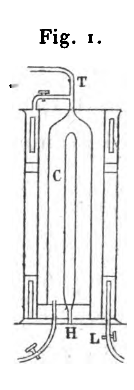
5. *Appareil réchauffant et réfrigérant.* — Pour porter l'éprouvette aux diverses températures, elle est entourée par une chambre C de verre mince (*fig.* 1), du diamètre d'environ $3^{cm},50$; elle est fermée inférieurement par un bouchon, qui est traversé par le tube de l'éprouvette; supérieurement elle communique avec un tube métallique T. Le bouchon est encore traversé par un autre tube H de laiton qui conduit à la chaudière de fer, où l'on expose le liquide à l'ébullition.

Le tube T, qui est entouré vers sa partie moyenne par un réfrigérant, se bifurque en deux branches, dont l'une sert pour la communication avec l'atmosphère, l'autre pénètre dans la chaudière.

De cette manière, on peut faire circuler continuellement dans la chambre C les vapeurs d'un liquide en ébullition; et l'on évite de plus le danger que de petites quantités de ces vapeurs ne viennent à se condenser sur les

parois de la chambre; car le tube T communique latéralement, moyennant un petit canal muni d'une clef, avec un autre revêtement métallique qui entoure C et qui fait partie, comme on verra ensuite, de l'appareil réfrigérant. Le revêtement est en communication avec la chaudière, moyennant un tube inférieur L muni de robinet.

Fig. 1.



Comme on sait, le point d'ébullition d'un liquide est facilement altéré par la présence d'une minime quantité d'un autre liquide, et pour cela j'eus toujours soin de bien essuyer la chaudière avant l'introduction du liquide destiné à l'ébullition; j'obtenais ce résultat en y faisant passer pour quelque temps un courant d'air chaud pendant qu'on le maintenait à une température supérieure au point d'ébullition du liquide que l'on avait extrait. Mais, comme je fis mes expériences en partant des températures plus basses pour arriver aux plus élevées, malgré la susdite précaution, la température d'ébullition des différents liquides allait presque toujours en augmentant. Toutefois les variations étaient si petites et si lentes, qu'on pouvait, pour une expérience, admettre que la température restait constante.

Pour porter l'éprouvette à des températures basses, constantes pendant un certain temps, sans être empêché d'ob-

server facilement l'intérieur de l'éprouvette même, après avoir essayé différents systèmes, j'eus recours au procédé suivant. La chambre C (*fig.* 1) est entourée par un récipient cylindrique de zinc à double paroi ; l'enveloppe interne a un diamètre qui surpasse à peine de 1^{mm} celui de la chambre, et la paroi externe a le diamètre d'environ 7^{cm}. Ce récipient présente deux fentes longitudinales parallèles et opposées, lesquelles arrivent à 2^{cm} environ de distance autant de la base supérieure que de la base inférieure, et un agitateur formé par deux arcs de cuivre jaune peut se mouvoir librement dans l'espace annulaire.

Le récipient de son côté est entouré par un tube de verre, d'un diamètre peu supérieur à celui du récipient; il y est solidement joint moyennant des anneaux de ouate comprimée s'adaptant autour des deux embouchures, de manière à laisser entre le récipient et le tube un espace annulaire parfaitement fermé.

Un second récipient enfin, et de forme semblable au premier, entoure le tube de verre et est construit de manière que sa paroi interne ait un diamètre supérieur de 1^{mm} à peine à celui du tube, pendant que la paroi externe a le diamètre d'environ 11^{cm}. Il est muni de même d'un agitateur, présente inférieurement un tube pour la communication avec l'extérieur, et ses fentes sont parallèles à celles du premier récipient. Ces récipients reposent sur une console fixée au mur, qui soutient aussi le reste de l'appareil. Au fond de tous ces espaces annulaires ainsi formés se trouve une couche de chlorure de chaux pour maintenir l'air bien sec, pour qu'il ne se dépose pas de rosée sur les parois du verre par suite du fort refroidissement auquel il est exposé. Mais, comme il se formerait malgré cela un voile sur le verre qui se trouve devant les fentes du récipient externe, on a disposé le long des fentes différentes petites capsules contenant de l'acide

sulfurique; elles sont soutenues par autant de ressorts appuyés sur les parois des fentes.

De plus, presque tout l'espace qui se trouve entre le tube de verre et le récipient même est rempli de poudre de chlorure de calcium.

De cette manière il est facile de comprendre qu'on puisse faire les observations avec toute facilité à l'intérieur de l'éprouvette ; pour en augmenter l'illumination, il se trouve devant l'appareil une flamme à gaz et une glace concave envoyant sur l'éprouvette même un faisceau de lumière à travers la fente.

Pour obtenir ensuite le refroidissement, on met dans les deux récipients ou de la glace ou un mélange frigorifique. En se servant de la glace, il faut laisser ouverts les deux robinets des deux tubes de cuivre jaune appliqués au fond des deux récipients, pour que l'eau résultant de la fusion de la glace puisse en sortir ; on renouvelle la glace consommée par en haut. En se servant d'un mélange frigorifique, il faut fermer auparavant les robinets en tenant agité presque continuellement le mélange et, quand il est presque tout fondu, on ouvre les robinets pour le faire sortir et en même temps on renouvelle par en haut. De cette manière, la température se maintient constante pendant longtemps, ce qui est indispensable pour être sûr d'obtenir dans l'éprouvette la température désirée.

Enfin, pour porter l'éprouvette à des températures intermédiaires entre 0° et le point d'ébullition de l'acétone, je remplissais les deux récipients de zinc avec de l'eau froide maintenue à une température constante, en joignant de temps en temps quelque petit morceau de glace, tout en agitant bien ; ou avec de l'eau chaude, laissant couler, de dix minutes en dix minutes, du fond de chaque récipient un grand verre plein, en y ajoutant par en haut la même quantité légèrement plus chaude de l'eau soustraite, en agitant toujours ; ainsi on réussit à obtenir,

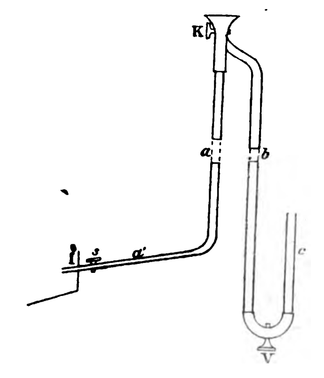
principalement dans le récipient interne, de très petites variations, qui se reproduisaient dans des proportions encore plus petites dans la chambre de verre qui entourait la cloche.

Le thermomètre (gradué en dixièmes et étalonné) était soutenu dans la chambre C par un manche de cuivre jaune isolé, se terminant en haut par une coupe au milieu de laquelle était fixée la boule du thermomètre.

6. *Manomètre.* — Le manomètre sert, comme je viens de le dire, aussi pour produire les pressions ; il est composé de 21 tubes très solides en verre, du diamètre d'environ 1^{cm} et de la longueur de $3^{m},50$.

Ces tubes sont fixés solidement par des branches transversales en bois à une planche très grande ; ils sont joints alternativement entre eux par les extrémités supérieures et par les extrémités inférieures, de manière à former un canal continu comme sur la *fig.* 2.

Fig. 2.



Les tubes de fer servant à la communication des extrémités supérieures portent en haut un entonnoir pourvu d'un robinet ; pendant que les tubes destinés aux communications des extrémités inférieures ont au milieu une

clef V, moyennant laquelle on peut ouvrir et fermer la communication entre les deux branches et entre celles-ci et l'extérieur.

Le premier tube *a* du manomètre se replie dans un tube *a'* présentant une ouverture plus étroite, jointe au tube I de la cuvette, avec de la cire à cacheter qui remplit, comme dans les conjonctions précédentes, l'espace annulaire, long d'environ 5^{cm}, situé entre les deux tubes.

Pour obtenir une compression dans l'éprouvette, on commence par verser lentement du mercure par l'entonnoir R dans le tube *a*, en ayant soin d'éviter la formation de bulles d'air dans le tube *a'*, quoiqu'il soit rempli pour la plupart de mercure sorti de l'éprouvette; s'il s'en formait, on chercherait à les éloigner par de petits coups et avec un réchauffement léger. L'opération est facilitée par la position oblique du tube *a'*. Ensuite on peut ouvrir le robinet *s* du tube I. Mais si pourtant la compression doit être supérieure à celle que peut exercer toute la colonne de mercure qui remplit le tube *a*, on verse en ce cas une certaine quantité de mercure dans le tube *c* en ouvrant la clef V; le mercure pénétrera aussi dans le tube *b*; ensuite, par l'entonnoir R du tube *a*, on verse de la glycérine jusqu'à remplir entièrement et le tube *a* et le tube *b*, de manière à avoir une colonne liquide continue entre les deux tubes. On ferme alors le robinet R du tube *a* et par l'entonnoir du tube *c* on verse de nouveau du mercure selon la compression que l'on veut obtenir. Si la compression la plus élevée obtenue ainsi n'est pas encore suffisante, on continue la même opération avec les autres tubes. Pourtant j'ai utilisé la glycérine, dans les expériences pour des compressions qui n'étaient pas trop élevées, mais pour des compressions plus fortes j'ai substitué l'eau, en partie, parce que le versement de la glycérine prend un temps très long, en partie encore parce que j'aurais dû employer dans mes calculs le coef-

ficient de compressibilité encore mal connu de la glycérine. D'autre part, on n'a pas à craindre qu'un peu d'eau puisse filtrer le long des parois des tubes jusqu'à l'éprouvette, qui se trouve séparée d'elle par une colonne de mercure qui présente un total d'environ 4^m, ayant toujours la précaution, aussitôt après chaque expérience, de fermer la clef V qui sert de communication entre les différentes branches des tubes.

Pour mesurer les pressions, on a fixé sur la planche de bois, à distance convenable, deux échelles métalliques graduées en centimètres et millimètres et dont le coefficient de dilatation fut trouvé égal à 0,000012. Comme origine de l'échelle, on a pris une ligne horizontale marquée sur la planche.

Au devant de l'appareil réchauffeur se trouve un cathétomètre qui repose sur une console fixée dans le mur. L'appareil réchauffeur est disposé de manière qu'on puisse observer facilement l'éprouvette avec la lunette; la planche qui soutient le manomètre est disposée de manière qu'en tournant la lunette on peut observer les dix premiers tubes avec la première échelle et lire sur chaque tube la position du niveau du mercure, précisément comme si l'échelle était à côté du tube même. Pareillement on peut observer avec la lunette du cathétomètre les autres tubes en rapport avec la seconde échelle. Pour le sommet des échelles, on a adjoint une autre lunette au-dessus du cathétomètre.

Moyennant cette disposition, il est possible de lire avec précision le niveau du mercure dans les différents tubes; de plus, on peut connaître la hauteur relative du niveau dans l'éprouvette même, puisqu'on a par le cathétomètre la différence de hauteur entre ce niveau et celle d'une division bien déterminée de la première échelle.

Pour avoir la valeur de la compression exercée sur la vapeur enfermée dans l'éprouvette, on fait la somme de

toutes les hauteurs des niveaux supérieurs des tubes, après y avoir fait les corrections dues à la température, à la compressibilité, etc., et de cette somme on soustrait celle qu'on obtient par toutes les hauteurs des niveaux inférieurs dans les tubes, en y ajoutant la hauteur du niveau dans l'éprouvette.

De cette différence on soustrait ensuite la différence analogue entre les deux colonnes de glycérine ou celles de l'eau réduites en colonnes de mercure.

Représentons par

l la distance en millimètres entre le niveau du mercure dans l'éprouvette et le point où le tube qui y est uni sort de l'appareil réchauffant (en faisant la correction pour le ménisque, s'il le faut);

l' la hauteur en millimètres de ce point du tube en partant de la ligne horizontale, marquée sur la table du manomètre;

l_1 la hauteur du niveau du mercure dans le premier tube du manomètre au-dessus de cette même ligne horizontale, en corrigeant le ménisque dans les cas de petites pressions;

l_2, l_4, l_6 les hauteurs respectives du mercure dans le second, quatrième, sixième, ... tube du manomètre.

l_3, l_5, l_7, ... les hauteurs dans le troisième, cinquième, septième, ... tube;

d_m le coefficient de dilatation cubique du mercure;

d_g le coefficient relatif à la glycérine;

d_a celui de l'eau;

γ le coefficient de dilatation linéaire des échelles du manomètre.

γ' le coefficient de dilatation linéaire de l'échelle du cathétomètre;

r_g le rapport entre la densité du mercure et celle de la glycérine à 0°;

r_a le rapport analogue entre la densité du mercure et celle de l'eau ;

$p, p_1, p_2, p_3, \ldots$ les pressions moyennes existant respectivement dans la cloche et dans le premier, le second, le troisième ... tube du manomètre;

c_m le coefficient de compressibilité cubique du mercure pour la pression d'un millimètre;

c_a le coefficient analogue pour l'eau;

t la température marquée par le thermomètre de l'appareil réchauffant;

t' la température marquée par le thermomètre joint au tube de l'éprouvette;

t'' la température de l'entourage;

θ la tension de la vapeur de mercure à la température de la cloche.

La pression P exercée par la vapeur et traduite en millimètres, pour le cas de pressions peu élevées (où l'on s'est servi de la glycérine dans les tubes), sera représentée par

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} \mathrm{P} = {} & (1+\gamma t'')(l_1 + l_3 + \ldots + l_{n-2} - l_2 - l_4 \ldots - l_{n-1}) \\ & \times \left(\frac{1}{1+d_m t''} - \frac{1}{r_g(1+d_g t'')}\right) + l_n \frac{1+\gamma t''}{1+d_m t''} \\ & - l \frac{1+\gamma' t''}{1+d_m t} - l' \frac{1+\gamma' t''}{1+d_m t''} - \theta, \end{aligned}\right.$$

n étant le nombre des tubes du manomètre occupés par le mercure. Dans les cas de pressions plus élevées (où l'on se servit de l'eau au lieu de la glycérine), la pression sera représentée par

$$(1')\quad \left\{\begin{aligned} \mathrm{P}' = {} & (1+\gamma t'')[l_1(1+c_m p_1) + l_3(1+c_m p_3) + \ldots + l_{n-2} \\ & \qquad - l_2(1+c_a p_2) - l_4(1+c_a p_4) - \ldots - l_{n-1}] \\ & \times \left[\frac{1}{1+d_m t''} - \frac{1}{r_a(1+d_a t'')}\right] \\ & + l_n \frac{1+\gamma t''}{1+d_m t''} - (1+c_m p)\left(e \frac{1+\gamma' t''}{1+d_m t} + l' \frac{1+\gamma' t''}{1+d_m t'}\right) - \theta; \end{aligned}\right.$$

on peut y négliger, parmi les termes $c_m p_1$, $c_m p_2$, ..., ceux dont les pressions relatives sont inférieures à environ 15 atmosphères.

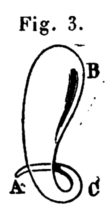
Pour le cas de pressions plus petites, la différence entre les niveaux du mercure dans l'éprouvette et dans le premier tube du manomètre se lit directement avec le cathétomètre et alors la pression sera donnée par

$$(1'')\ P'' = (1 + \gamma' t'') \left[\frac{l_1}{1 + d_m t''} - \frac{l}{1 + d_m t} - \frac{l'}{1 + d_m t'} \right] - \theta.$$

7. *Mécanisme pour introduire successivement dans l'éprouvette des quantités convenables de liquide pour l'évaporation.* — Avant tout il est nécessaire, pour obtenir de bons résultats dans ces recherches, de manœuvrer de manière que la vapeur qu'on examine ne soit mélangée ni avec de l'air ni avec de la vapeur d'une autre substance; secondement pour ces hautes pressions, au moment où le volume de la vapeur est réduit de beaucoup, on doit pouvoir augmenter dans l'éprouvette la quantité de la vapeur elle-même.

Pour atteindre le premier but, je fabriquai deux petits

Fig. 3.



flacons de verre très mince et de la forme indiquée par la *fig.* 3. Le tube A par lequel se terminait chaque flacon était presque capillaire. Comme les tubes de verre qui me servaient à la construction avaient été fermés aux deux extrémités à peine reçus de la fabrique, je crus plus con-

venable de ne pas laver les flacons intérieurement, me bornant à submerger le côté gonflé B à plusieurs reprises dans une solution de potasse, pour en ôter toute substance graisseuse; ensuite je les submergeai dans l'eau en séchant par le réchauffement dans une étuve. Pendant toute cette opération les flacons étaient tenus par le col avec une pince de cuivre jaune très propre.

Le flacon ainsi préparé, je le pesais et, pour le remplir avec un liquide, je le réchauffais légèrement et le submergeais dans le liquide même. On faisait bouillir ensuite la quantité qui y avait pénétré et, pendant l'ébullition, on submergeait de nouveau le flacon dans le liquide, et ainsi de suite. Enfin on faisait bouillir le liquide dans le vase rempli en fermant avec un coup de flamme le tube A.

On repesait alors le flacon en le plongeant ensuite dans la cuvette de l'appareil. Ici on le consolidait par son col C moyennant un petit crochet d'acier fermé ensuite avec une pince. Le crochet était joint à son tour par un fil de soie à un anneau de fer fixé à une branche horizontale, qui se trouve au fond de la cuvette. De cette manière le flacon se trouvait sous le mercure; avec une pince je cassais alors l'extrémité du tube A, en laissant le mercure se précipiter dans le col du vase, où il formait un bouchon assez long et de fermeture parfaite.

Je fis beaucoup d'épreuves préliminaires avant d'adopter cette méthode, en plongeant des flacons dans un verre plein de mercure. Ces flacons avaient tous le col occupé par du mercure jusqu'à une hauteur variable, mais toujours de manière que, même avec une loupe, on n'y pouvait découvrir la présence de petites bulles d'air.

On ne pouvait craindre que le vase fût au moindre degré gras ou sale, n'ayant été touché pendant toute l'opération qu'avec une pincette.

De la même manière, d'autres flacons pesés avec soin

étaient plongés dans la cuvette, joints à des crochets et ensuite cassés à la pointe.

Les fils de soie qui soutenaient les crochets étaient de diverses longueurs et chacun restait attaché à un des anneaux de la branche M, pénétrant dans la cuvette par le fond de la paroi même, où elle pouvait être tournée par un petit levier.

Les mêmes fils passaient par une fente diamétrale d'un disque de fer D, qui était soutenu en haut à l'ouverture de la cuvette par deux colonnettes d'acier; cette fente était ouverte d'un côté, pouvant quand même se fermer, après avoir introduit les fils, au moyen d'un appendice tournant.

On voit par là de quelle manière on peut introduire avec cet appareil successivement dans l'éprouvette diverses quantités de liquide. En tournant la branche M par son levier, les fils de soie s'enroulent autour de la branche même; mais, comme ils sont de longueurs différentes, le crochet joint au plus court des deux sera arrêté le premier sur le disque D; en mouvant encore un peu la clef, le fil se déchirera en laissant monter le flacon. On pourra après celui-ci en faire monter un autre et ainsi de suite.

Pour ne pas me tromper en tournant la clef, j'avais déterminé d'abord, dans mes expériences, le nombre de tours nécessaire pour rompre chaque fil.

De plus, on avait calculé approximativement la quantité de liquide qu'il fallait ajouter dans les différentes circonstances au liquide préexistant dans l'éprouvette; ensuite on avait choisi certains flacons convenables qu'on avait attachés par des fils à des distances diverses du disque, selon le besoin.

8. *Disposition pour indiquer avec toute exactitude le premier moment de la saturation.* — Dans ce but, on a introduit au sommet de l'éprouvette, avant de la remplir

de mercure, une petite glace de lame d'acier large de 6^{mm} et longue de 3^{cm}.

Elle était maintenue dans sa position par une pince s'appuyant sur deux plateaux d'acier s'appliquant aux parois de l'éprouvette et fixées par un ressort aussi d'acier.

Avant de donner à la glace sa position définitive, je vissai l'éprouvette vide sur la cuvette en cherchant de quelle manière il me fallait disposer cette glace pour qu'elle fût vue obliquement à travers la fente et qu'en la regardant avec la lunette du cathétomètre sa surface parût très brillante. Extérieurement à l'éprouvette on place deux autres glaces d'acier qui avaient été plongées d'abord dans le mercure bouillant, pour prendre la teinte légèrement bleue, celles-ci étant posées parallèlement à la glace interne, de manière que les trois surfaces réfléchissantes regardées avec la lunette du cathétomètre n'avaient l'apparence que d'une seule surface.

De cette manière, quand, à une température fixée, on augmente lentement la pression sur la vapeur qui se trouve dans l'éprouvette, à un moment donné commence à se montrer vers le milieu de cette surface une légère tache, qui s'accentue rapidement dès que la pression augmente. C'est le moment considéré comme le début de la condensation.

On peut déterminer ce moment en procédant en sens inverse, c'est-à-dire en diminuant lentement la pression et en s'arrêtant au moment même où la tache disparaît de la glace.

Les deux points ainsi déterminés ne donnent ni l'un ni l'autre exactement le début de la saturation; mais, en prenant la moyenne des deux déterminations, on aura une erreur insignifiante, ainsi qu'il sera démontré plus loin.

9. *Évaluation du volume occupé par la vapeur dans*

la cloche. — Il est nécessaire de donner une idée des précautions mises en œuvre pour déterminer exactement le volume occupé par la vapeur dans l'éprouvette.

Comme je l'ai dit, pour lire les volumes sur l'éprouvette, on a construit une table de corrections. J'obtiens les fractions de division en me servant des graduations du cathétomètre, qui donne le centième de millimètre.

Il faut encore faire la correction pour le ménisque du mercure. On sait qu'il n'existe pas de données pour calculer sans incertitude cette correction, spécialement pour les tubes qui ne sont pas très étroits. On peut supposer le ménisque hémisphérique seulement pour des tubes très étroits, mais à partir d'une certaine section Bède trouva [1] qu'on peut considérer le ménisque comme un demi-ellipsoïde de révolution, sans pouvoir pourtant compter sur une grande précision, spécialement pour des tubes d'un diamètre assez considérable. C'est pour cela que j'ai cherché à déterminer, avec l'aide de l'expérience, quelle serait la forme préférable pour le ménisque de mon tube.

Dans cette intention, et avant de disposer l'éprouvette pour les expériences sur les vapeurs, je déterminai les volumes pris dans cette éprouvette par une colonne de mercure à différentes hauteurs, en calculant le volume qu'aurait dû avoir le ménisque, sa forme étant celle d'une calotte sphérique ou celle d'un demi-ellipsoïde de révolution, ou celle d'autres surfaces engendrées par la révolution d'autres courbes.

J'obtenais des discordances plus ou moins fortes entre le calcul et l'observation, mais enfin j'observais qu'on commettait une erreur presque insignifiante en considé-

---

[1] *Mém. couronn. par l'Ac. roy. de Belgique,* t. XXV; 1854.

rant le volume du ménisque comme un segment d'un ellipsoïde de révolution.

Le volume alors est représenté par

$$(a) \qquad V = \frac{1}{3}\pi r h (2r - h \operatorname{tang} \varphi),$$

r étant le rayon du tube, h la hauteur du ménisque et φ l'angle de raccordement.

L'angle φ a été déterminé par plusieurs expérimentateurs; il varie, comme on sait, de 38° à 45°. Or, faisant cet angle égal à 41°, comme il résulterait approximativement des observations de Desains (1), on obtient dans le calcul de la formule (a) des valeurs qui s'accordent très bien avec celles rappelées dans mes expériences susdites.

Le volume de la glace et de son support, qui est égal, comme j'ai déjà dit, à 489cc, doit être soustrait du volume déduit directement par la lecture du niveau du mercure.

Mais, comme pour de petits volumes occupés par la vapeur dans l'éprouvette une partie de la glace et de son support doit rester plongée dans le mercure après avoir fixé la glace dans l'éprouvette même et avant d'y faire bouillir le mercure, j'avais répété la graduation sur cette partie qui était occupée par la glace, de manière qu'on pouvait connaître aussi le volume de celui-ci dans les diverses portions de l'éprouvette.

Il faut soustraire encore du même volume celui occupé par les flacons qui viendront à flotter sur le mercure, et, comme dans les cas où il s'agit de plusieurs flacons, une erreur même assez faible sur la densité du verre peut

(1) *Ann. de Chimie et de Phys.*, série III, t. LI, p. 443.

influer d'une manière appréciable sur le volume de vapeur, je déterminai moi-même la densité du verre dont étaient constitués les flacons.

En cas de fortes pressions, on doit tenir compte aussi de la dilatation que subit l'éprouvette.

Enfin les volumes inscrits dans la table de correction correspondent à chaque division de l'éprouvette rapportée à la température de 0°; pour obtenir le volume occupé par la vapeur, il faut multiplier le volume lu par le binôme de dilatation.

Il s'ensuit qu'en indiquant par

V_0 le volume lu sur l'éprouvette et corrigé par la table;
K le coefficient de dilatation de l'éprouvette;
c la fraction dont augmente la capacité de l'éprouvette pour chaque atmosphère de pression intérieure;
t la température marquée par le thermomètre de l'appareil réchauffeur;
p la pression exercée sur la vapeur en atmosphères;
r le rayon de l'éprouvette;
h la hauteur du ménisque;
v_1 le volume de la glace et de son support;
b le poids des vases flottant sur le mercure;
δ leur densité,

le volume réel $V_{t,p}$ occupé par la vapeur à la pression et à la température où il se trouve sera

$$(2)\quad V_{t,p}=V_0(1+ht)(1+cp)+\frac{1}{3}\pi r h(r+h\tang 41^\circ)-v_1-\frac{b}{\delta}-\ldots$$

10. *Manière de procéder aux expériences.* — Quand toutes les parties de l'appareil sont disposées pour faire les expériences à température basse, on commence par tourner la clef du bassin, de manière que le premier flacon

vienne flotter sur le mercure de l'éprouvette. Le flacon contient une quantité de liquide qui, selon les calculs grossiers faits préventivement, est suffisante pour faire les expériences aux températures plus basses; on laisse évaporer librement le liquide en le maintenant à la pression la moins haute possible, pour éviter le danger que quelque résidu du liquide même reste adhérent aux parois du flacon. On introduit ensuite dans les récipients de l'appareil réfrigérant le mélange frigorifique, qu'on agite presque continuellement, jusqu'à ce qu'il se soit réduit presque tout entier à l'état liquide; en ouvrant alors le canal inférieur, on le laisse couler, mais on le renouvelle immédiatement. Cette dernière opération n'est généralement pas nécessaire pour le récipient interne. On illumine alors l'intérieur de l'appareil moyennant la lumière de reflet de la glace, en lisant, de dix minutes en dix minutes, les indications du thermomètre qui se trouve dans la chambre entourant l'éprouvette. Quand la température marquée par ce thermomètre est constante depuis plus d'une heure, on règle la pression exercée sur la vapeur en ôtant ou en ajoutant du mercure au manomètre, de manière que la vapeur même occupe la plus grande partie du volume de l'éprouvette; ensuite on fait toutes les lectures. On augmente alors la pression et l'on fait une autre expérience à pression plus élevée, et ainsi de suite jusqu'à l'obscurcissement de la glace. On répète les mêmes déterminations, mais en sens inverse.

L'inconvénient principal que l'on rencontre pour ces températures plus basses est l'humidité qui se dépose sur le tube extérieur et qui pourrait diminuer la précision nécessaire pour des observations aussi délicates; c'est pour cela qu'il faut avoir la patience de changer de temps en temps l'acide sulfurique des capsules suspendues le long des fentes du récipient métallique externe en chan-

geant aussi fréquemment le chlorure de calcium qui se trouve dans l'espace compris entre le tube de verre et le récipient.

Pour des températures supérieures à celles de l'atmosphère, on vide les récipients métalliques qui entourent l'éprouvette, et on fait bouillir un liquide dans la chaudière, en ayant la précaution d'ouvrir le robinet qui sert de communication entre la première chambre métallique qui entoure l'éprouvette et le récipient métallique interne. De cette manière la vapeur développée circule aussi dans ce récipient, et l'on obtient ensuite avec plus de facilité la température constante dans la chambre. Après une heure à peu près, on procède à la lecture. Puis on augmente la pression et l'on répète les opérations et ainsi de suite, jusqu'au moment où la vapeur dans l'éprouvette vient à occuper un volume de peu de centimètres cubes. Alors on interrompt l'ébullition du liquide dans la chaudière et, après que tout l'appareil s'est refroidi, on tourne la tige qui se trouve au fond de la cuvette en faisant flotter sur le mercure un autre flacon de liquide.

11. *Purification de l'éther.* — Les expériences décrites dans ce Mémoire ont été faites, comme je l'ai dit, avec l'éther diéthylique.

Un litre de ce liquide d'abord desséché avec du chlorure de calcium et distillé avec soin fut tenu pendant à peu près un mois en présence du sodium, jusqu'au moment où avait cessé toute production de petites bulles. On le distilla encore une autre fois avec tous les soins en présence du sodium coupé dans le moment même en évitant le contact de l'air. J'obtins ainsi un liquide qui présentait son ébullition rigoureusement à la température de 33°,75, sous la pression de 741^{mm}. Je jetai dans le récipient qui le contenait des morceaux de sodium coupé qui se maintinrent brillants pendant quelques jours; seulement plus

tard j'eus à observer quelque légère altération, mais qui ensuite n'augmenta pas; le récipient avait été fermé naturellement à la flamme.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

12. En observant les Tableaux des résultats généraux des expériences, il résulte ce premier fait, savoir que la tension de la vapeur augmente encore tout en se liquéfiant.

Ce fait avait déjà été observé par Regnault (*Mémoires de l'Académie*, t. XXVI, p. 694; 1862), alors que la vapeur était mêlée à d'autres gaz; et il avait attribué cette divergence de la loi commune à l'adhésion de la vapeur aux parois du récipient ou à un retard de l'évaporation par suite de la présence d'autres gaz.

Pourtant Herwig (*loco citato*) trouve que la même chose se vérifiait quand la vapeur s'était produite dans le vide, fait qu'il attribua à l'adhésion de la vapeur aux parois du récipient.

Wüllner et Grotrian (Mémoire cité), revenant sur cette question, eurent le moyen de prouver, d'une manière que l'on peut dire décisive, l'augmentation de la tension d'une vapeur saturée avec la diminution de son volume; et ceci en telles conditions qu'on ne pouvait attribuer le phénomène à un fait d'adhésion.

Mes expériences confirment exactement l'opinion de Wüllner et de Grotrian, ayant pu prouver que, bien que le volume continuât à diminuer, la tension augmentait et ceci aussi lorsque les parois de l'éprouvette étaient recouvertes d'une couche de rosée. Les mêmes résultats prouvent encore que ce fait se vérifie à hautes températures, et jusqu'à une certaine limite, outre laquelle la tension restait constante quoiqu'on fît diminuer encore le volume. Or, en observant seulement les expériences faites à températures basses, on pourrait penser que cette augmentation

de la tension de la vapeur saturée n'est qu'apparente et qu'on doit l'attribuer à un peu d'air qui s'y était mêlé et dont la tension devait évidemment augmenter avec la diminution du volume.

Mais ceci est invraisemblable, car le mercure avait bouilli trois fois dans la cloche avant de renverser le bassinet, au point qu'il n'y apparaissait plus la moindre petite bulle d'air à une température au delà de 300°. De plus, la méthode d'introduction du liquide destiné à l'évaporation n'admet pas la supposition d'une introduction d'air; ce qui est encore contredit par le fait qu'à des températures plus élevées l'augmentation de la tension atteignait une limite qui n'était pas surpassée jusqu'à la liquéfaction totale de la vapeur. Pour des températures basses l'intervalle pendant lequel la tension se maintenait constante était assez court, vu la petite quantité de vapeur, pour ne pas être appréciable par l'observation, quoiqu'on fît diminuer le volume par des degrés insensibles.

En représentant par v et P le volume et la pression observés à la température absolue T dans le premier moment de la saturation, et par v' et P' le volume et la pression observés à la même température, depuis la condensation d'une partie de la vapeur, et enfin avec v_1, P_1, v'_1 les éléments analogues pour la température T_1, on devrait avoir

$$(3) \qquad \frac{vv'}{v_1 v'_1}\,\frac{P'-P}{P'_1-P_1}\,\frac{v_1-v'_1}{v-v}\,\frac{T_1}{T}=1,$$

pour le cas où la vapeur serait mêlée à l'air. Le Tableau suivant contient les résultats des calculs: dans les deux premières colonnes on trouve dans chaque ligne horizontale les deux températures relatives aux deux couples d'observations qui ont servi au calcul du premier membre de l'équation (3), et dont la valeur est inscrite dans la troisième colonne R.

Les valeurs P' et P'_1 ont été prises immédiatement avant la saturation complète.

t.	t_1.	R.
14°,04	26°,55	1,163
57,32	99,38	1,201
99,38	158,85	1,093
158,85	183,15	1,143

Les résultats obtenus prouvent donc que les augmentations subies par la pression après avoir atteint la condensation et pendant que la vapeur n'était pas encore tout à fait changée en liquide ne devaient pas être attribuées à l'air introduit dans la cloche.

On sait que James Thomson (¹) a montré, en suivant certaines idées théoriques, que les lignes isothermiques ne devraient pas avoir, au point correspondant à la liquéfaction, un trajet rectiligne HH' parallèle à l'axe des volumes, comme on déduirait de l'expérience, mais au contraire une forme AHBCH'D indiquée par la *fig.* 4.

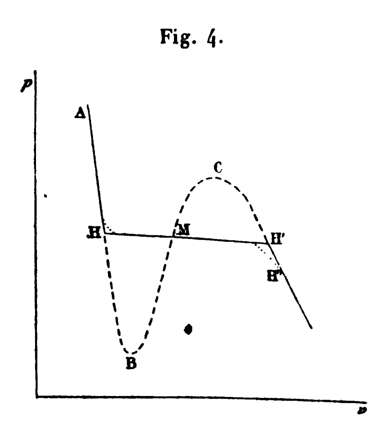
Mes expériences donneraient des résultats en harmonie avec cette manière de voir, par cela que la courbe de la vapeur se réunit au trajet rectiligne correspondant à la saturation parfaite en suivant le trajet d'une courbe continue.

Je choisis comme valeurs plus exactes de la tension maxima de la vapeur pour les différentes températures celle où la tension commence à se montrer constante. Pour les températures plus basses, où cette condition n'a été jamais atteinte, j'ai construit les lignes isothermiques correspondantes en choisissant comme valeurs plus exactes

(¹) *Proc. of the Royal Soc. of London*, nov. 1871.

des tensions maxima la moyenne entre les valeurs dues aux points H'' et H''', qui représentaient l'état du corps dans le premier et le dernier moment de son passage à l'état liquide, car il est naturel de supposer que la ligne droite HH se joint aussi près du point H au reste de la courbe, comme le montre la *fig.* 4.

Fig. 4.



En établissant les rapports entre les valeurs des pressions au premier moment de la condensation et celles qui sont atteintes pendant la période où elles restaient constantes, ensuite les rapports entre les augmentations subies par les pressions et les diminutions survenues dans les volumes à partir du premier moment de condensation jusqu'à ce que les tensions soient constantes, on trouve que les premiers rapports ne subissent aucun changement avec les variations de température, pendant qu'au contraire les seconds croissent rapidement avec l'augmentation de la température.

13. Avec les valeurs des tensions maxima établies de cette manière pour les différentes températures, j'ai cal culé la constante de la formule

$$(4) \qquad \log p' = a + b\alpha^t + c\beta^t + \ldots,$$

suggérée par Biot, dans laquelle a, b, c, α et β sont des constantes et t est la température qui correspond à la tension maxima p', et j'ai obtenu

$$a = 5,981578, \quad \log b = 0,5234473,$$
$$b = -3,337745, \quad \log c = -1,5826336,$$
$$c = -0,382502, \quad \log \alpha = -1,9982801,$$
$$\log \beta = -1,9910451,$$

en représentant les pressions en millimètres de mercure.

Pour montrer l'accord qui existe entre les valeurs des tensions maxima obtenues par l'expérience et celles que l'on déduit par le calcul de cette formule, j'ai réuni dans le Tableau suivant les valeurs observées dans la colonne p'_o et les valeurs calculées dans la colonne p'_c.

t.	p'_o.	p'_c.
o	mm	mm
— 28,41	36,3	36,25
— 21,22	56,2	58,08
— 12,66	94,3	94,55
— 5,24	140,0	140,05
+ 2,92	210,6	210,03
6,84	251,0	251,25
8,42	270,0	270,03
10,68	297,0	297,42
14,04	343,6	344,62
26,53	568,9	568,65
57,22	1612.0	1593,30
78,94	2976,0	2960,50
99,38	4852,0	4809,60
130,20	9188,0	9164,10
158,85	15316,0	15397,60
171,40	18536,0	18940,40
183,15	22452,0	22624,50
192,25	25383,0	28328,20

Les tensions maxima de la vapeur d'éther ont été déter-

minées jusqu'à des températures élevées par Regnault, par Ramsay ([1]) et Young ([2]).

Pour les températures basses, mes résultats s'accordent aussi bien avec ceux de Regnault qu'avec ceux de Ramsay et Young ; on pourrait même dire que, pour une certaine région, ils leur sont intermédiaires ; mais, pour des températures un peu élevées, les valeurs obtenues par ma formule et par celle de Ramsay et de Young commencent à s'éloigner considérablement des valeurs de Regnault. Ce fait pourrait s'attribuer à des causes diverses, soit à la pureté différente des espèces d'éther employé, soit aux changements moléculaires encore mal connus qui paraissent se produire lentement dans l'éther.

En effet, Regnault affirme qu'il est possible, avec le temps, de constater dans l'éther des altérations de nature physique, quoique le corps soit chimiquement pur et conservé à l'abri du contact de toute autre substance avec laquelle il pourrait avoir des affinités.

D'autre part, Lieben ([3]) prétend que l'éther pur abandonné dans un récipient à lui-même, ou en présence du potassium, ou de la chaux, ou du sodium, ne subit aucune modification, mais qu'il éprouve des changements quand on le laisse en présence de l'eau, du chlorure de sodium fondu, ou du chlorure de calcium. Mais les modifications dont parle Lieben devraient être capables de changer la nature chimique de l'éther, pendant que Regnault soutient que les modifications ne se révèlent que par une diminution de la force élastique de la vapeur.

Moi-même j'ai eu occasion de faire par deux fois les déterminations des tensions maxima aux températures de

---

([1]) *Mém. de l'Acad.*, t. XXVII, p. 375.
([2]) *Mém. cité.*
([3]) *Deutsch. Chem. Gesell.* Berlin, IV, p. 758.

57°,22; 78°,94, 55°,38 et 130°, à la distance d'à peu près quatre mois l'une de l'autre, l'éther étant resté toujours enfermé dans le vide de Torricelli de mon appareil. A vrai dire, dans cette seconde série d'expériences, on observa une petite diminution pour les tensions maxima; mais elle était assez faible pour se confondre, principalement pour les deux températures basses, avec les erreurs d'observations.

Ramsay et Young admettent pourtant que les résultats obtenus par Regnault sont dus à des traces d'alcool présentes dans l'éther dont il se servît; ce qui n'est pas complètement improbable, n'ayant pu moi-même trouver dans mes expériences d'altérations analogues à celles mentionnées par Regnault.

Toutefois, il est utile de se servir, dans les expériences sur les vapeurs d'éther, d'un liquide fraîchement distillé avec le sodium ou le potassium.

14. Pour obtenir par mes expériences les valeurs des volumes spécifiques de la vapeur saturée correspondant aux différentes températures, j'ai construit les lignes isothermiques jusqu'au point correspondant au premier moment de la condensation; ensuite, j'ai prolongé chaque courbe, selon son trajet, jusqu'à sa rencontre avec la parallèle à l'axe des abscisses, à partir de l'ordonnée de la tension moyenne : le volume correspondant au point de rencontre pouvait représenter, sans crainte d'erreur sensible, le volume de la vapeur à l'état de *saturation complète,* tandis qu'il n'y a qu'un trajet très court sur la ligne isothermique entre ce point et le point correspondant au premier moment de la condensation.

Dans le Tableau suivant, je donne les valeurs des volumes spécifiques de la vapeur saturée dans la colonne v_s, et, à côté d'elles, dans la colonne v'_s celles de la vapeur au premier moment de la condensation; dans les colonnes δ_s et δ'_s se trouvent les densités rapportées à l'air.

t (°)	v_s.	v'_s.	δ_s.	δ'_s.
— 28,41......	5564,361	5599,002	2,5929	2,6126
— 21,22......	3711,432	3737,634	2,5991	2,5948
— 12,66......	2292.415	2299,314	2,6059	2,5989
— 5,34......	1581,361	1592,416	2,6095	2,5986
+ 2,92......	1076,538	1084,868	2,6189	2,6095
6,85......	917,971	925,345	2,6157	2,6062
8,42......	858,368	864,532	2,6151	2,6081
10,68......	784,548	790,016	2,6226	2,6127
14,04......	684,168	688,258	2,6298	2,6226
26,53......	426,483	429,934	2.6591	2,6512
57,22......	160,348	161,967	2,7522	2,7451
78,94......	88,714	90,012	2,8720	2,8565
99,38......	55,012	55,645	3,0198	2,9890
130,20......	28,732	22,293	3,2910	3,2490
158.85......	15,817	15,966	3,8417	3,8135
171,40......	12,266	12,308	4,4303	4,2082
183,15......	8,745	8,784	4,9955	4,9817
192,25......	5,874	5,917	6,7517	6,7376

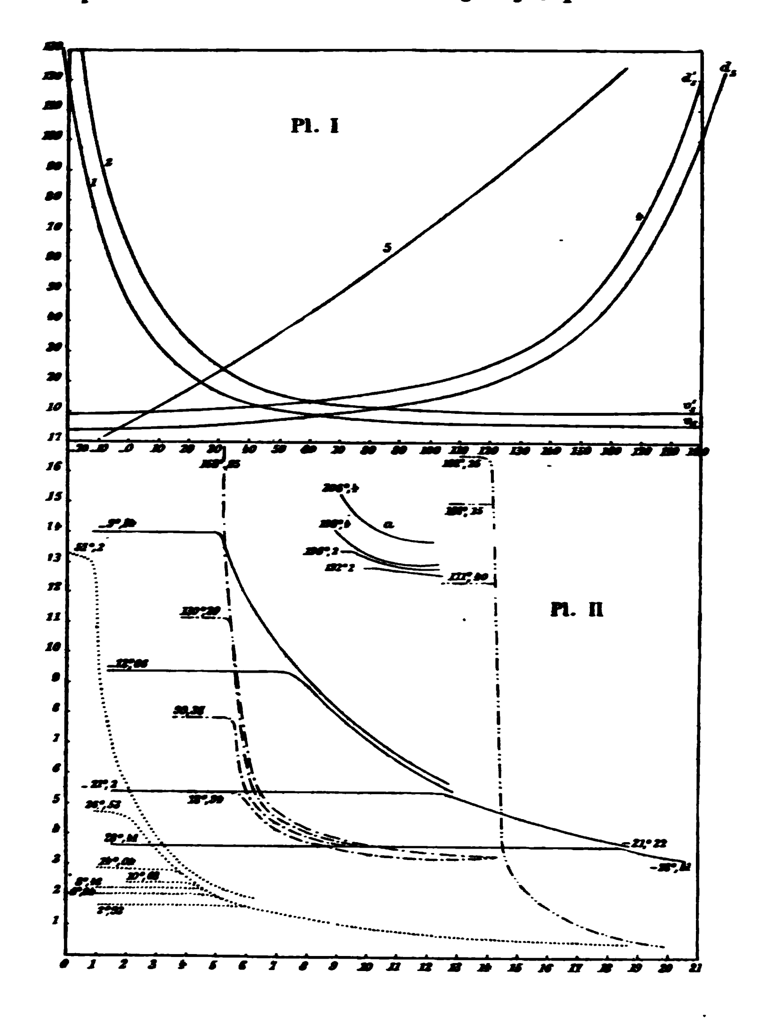
Avec les nombres des colonnes v_s et v'_s, δ_s et δ'_s comme ordonnées, et en prenant les températures comme abscisses, j'ai construit les courbes, qui se trouvent sur la *Pl. I* indiquées respectivement par les n°s 1, 2, 3, 4.

Le millimètre des abscisses correspond à deux degrés de température et, dans les ordonnées, il représente 600^{cm} cubes pour v_s et v'_s et la valeur 0,06 pour les densités; les origines des coordonnées de la première et de la troisième s'éloignent respectivement de celles de la seconde et de la quatrième de 5^{mm}, tant pour les ordonnées que pour les abscisses. Elles montrent la manière dont se comportent les volumes spécifiques et les densités de la vapeur en saturation, et leurs divergences en comparaison des volumes et des densités de la vapeur au premier moment de la condensation.

15. Les lignes isothermiques sont reproduites en petites dimensions sur la *Pl. II*.

On a distingué quatre groupes. Pour celles du premier

groupe, dessinées en courbes continues, le millimètre de l'abscisse représente 60^{cc}, et pour les ordonnées 2^{mm} de pression. Pour celles du second groupe, qui s'étendent



de 2°,9 à 57°,2 et qui sont dessinées par des points, le millimètre représente 40^{cc} dans les abscisses et 24^{mm} de pression pour les ordonnées. Pour celles du troisième

groupe (à partir de 78°,9 à 158°,8) dessinées par des traits et des points alternés, le millimètre représente 20^{mmc} pour les abscisses et 200^{mm} de pression pour les ordonnées. Enfin, pour les lignes isothermiques du quatrième groupe, où deux points s'alternent avec un point, le millimètre dans les abscisses représente 20^{cc} et pour les ordonnées 300^{mm} de pression.

Par ces courbes, reproduites sur une échelle plus grande, j'ai construit pour chaque pression les coefficients de dilatation aux différentes températures. Ensuite j'ai construit sur chacune d'elles, en partant par des points pris à égale distance sur l'axe des abscisses, autant de parallèles à l'axe des ordonnées et, sur chacune de ces lignes, j'ai mis les pressions correspondantes à chaque température à sa rencontre avec la ligne isothermique correspondante; avec les pressions comme ordonnéees et les températures comme abscisses, j'ai tracé les courbes correspondant aux divers volumes d'un gramme de vapeur; ces courbes de *volume égal* ou *isochores* sont reproduites par la Table III en courbes continues et distinguées par les nos 20, 30, etc. La courbe qui joint les extrémités des isochores est la courbe de forces élastiques de la vapeur.

De celles-ci enfin j'ai déduit les coefficients d'augmentation de pression à volume constant.

Pour les uns et les autres coefficients, je suis arrivé aux conclusions suivantes :

1° Les coefficients de dilatations augmentent d'autant plus rapidement avec la diminution de la température, que la vapeur s'approche davantage de son point de saturation; la rapidité de ces augmentations est surtout sensible pour les températures plus élevées.

2° Les coefficients d'augmentation de la pression pour un volume donné diminuent progressivement avec l'élévation de la température.

3° Ces variations sont plus rapides quand les volumes sont plus petits.

4° Avec l'augmentation des volumes les valeurs absolues de ces coefficients diminuent.

Les lignes isothermiques permettent enfin de déterminer le point critique de l'éther. Celle qui correspond à la température de 192°,25 prouve qu'il y a encore liquéfaction à cette température, pendant que celle de 206°,45 semblerait montrer le contraire, quoiqu'on n'ait pas atteint une pression assez élevée pour en être complètement sûr; mais sachant, d'autre part, par les déterminations de ceux qui firent des expériences antérieures, que cette température était probablement supérieure à la température critique, je versai entre le chaudron de l'appareil sur le pétrole, qui avait son point d'ébullition à 206°, une autre espèce de pétrole ayant un point d'ébullition inférieur. J'obtins ainsi un mélange qui bouillait à environ 198°,4 et, quoique cette température d'ébullition augmentait lentement, toutefois la variation en était assez régulière pour permettre des déterminations probables. A cette température on n'eut pas de liquéfaction. Je baissai ensuite la température d'ébullition à 195°,6, en versant de nouveau du pétrole de la seconde espèce dans le chaudron, et, ayant obtenu une liquéfaction à cette température, j'élevai la température d'ébullition du pétrole jusqu'à 196°,2, en le laissant bouillir librement assez longtemps. La ligne isothermique construite à cette température marque à peine un indice de liquéfaction.

Dans la Table des lignes isothermiques voisines de la température critique et reproduites sur une petite échelle par la *Pl. II*, où elles sont marquées par la lettre *a*, on peut reconnaître que, avec beaucoup d'approximation, cette température est

$$t_c = 197°,0,$$

la pression critique

$$p_c = 27184^{mm} = 35,768 \text{ atmosphères}$$

et le volume critique

$$v_c = 44^{cc},28 \text{ pour } 1^{gr}.$$

16. *Manière dont se comporte la vapeur d'éther par rapport à la loi de Boyle.*

Une représentation graphique très utile, pour montrer d'un coup d'œil comment se comporte la vapeur par rapport à la loi de Boyle, consiste à porter sur les abscisses les valeurs des pressions et sur les ordonnées les produits pv correspondant à chaque température.

Les courbes ainsi tracées sont reproduites par la *Pl. III*. Elles sont pourtant réduites à une petite échelle et divisées en quatre groupes.

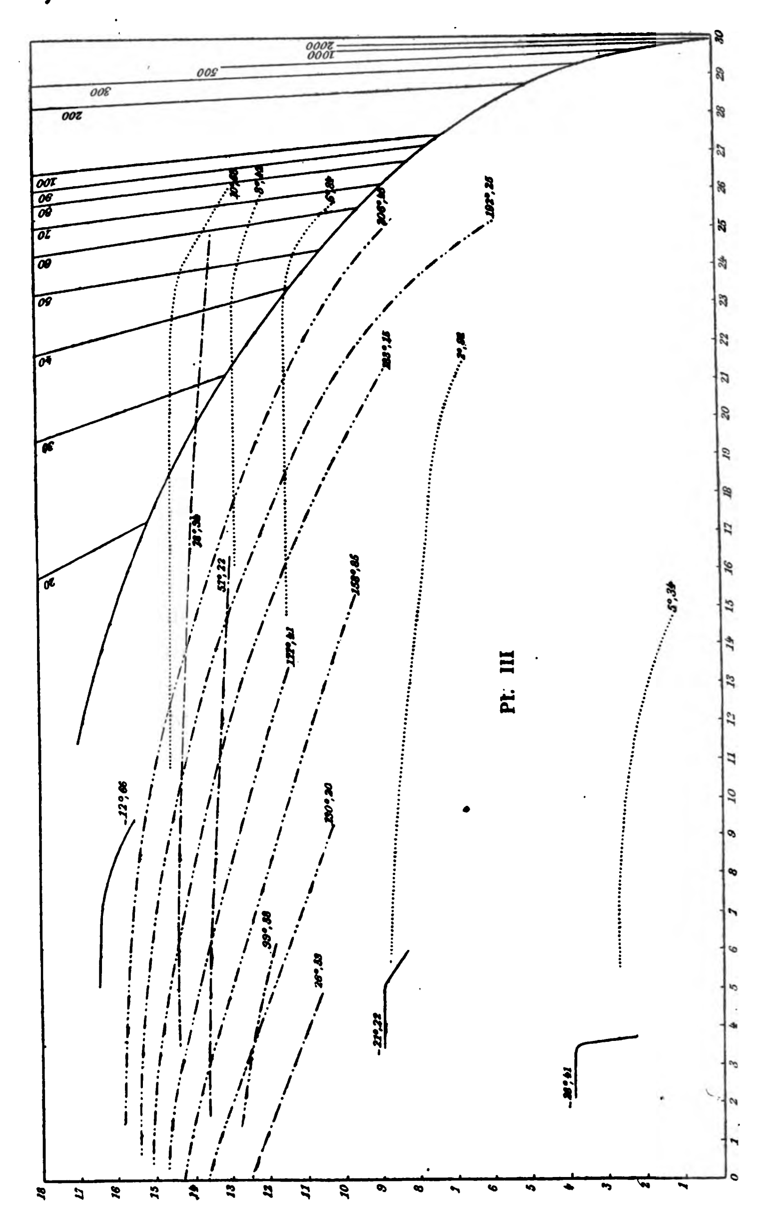
Dans le premier qui comprend les courbes de $-28°,4$, à $-12,6$, j'ai pris le millimètre pour représenter dans les abscisses la pression de 2^{mm} de mercure, et sur les ordonnées le nombre $(pv - 200000)200$; ces courbes sont continues.

Dans le second groupe, qui comprend les courbes de $-5°,34$ à $14°,04$, dessinés en points, le millimètre des abscisses représente la pression de 2^{mm} de mercure, et en ordonnées le nombre $(pv - 220\,000)200$.

Dans les courbes du troisième groupe (de $26°,53$ à $78°,94$) et où un point s'alterne avec un trait, le millimètre sur les abscisses représente la pression de 20^{mm} de mercure, et sur les ordonnées le nombre $4000 \times pv$.

Enfin dans les courbes du quatrième groupe (de $99°,38$ à $206°,45$), où un trait s'alterne avec deux points, le millimètre sur les abscisses représente la pression de 200^{mm} de mercure et pour les ordonnées le nombre de $5000 \times pv$.

En choisissant à chaque température les produits


Pl. III

$p_1 v_1$ correspondant à l'état de gaz, on peut calculer les rapports $\frac{p_1 v_1}{pv}$ pour les différentes pressions; et en faisant $\frac{p_1}{p}\frac{v_1}{v} = 1 + \alpha$, on peut en déduire les valeurs de α, c'est-à-dire les déviations relatives des produits pv de la valeur appartenant à l'état de gaz.

On trouve alors que les valeurs de α vont en augmentant rapidement avec l'élévation de la température quand on s'approche de la saturation.

En décrivant de plus, pour chaque température, les courbes dans lesquelles on prend les pressions comme abscisses et les valeurs de α comme ordonnées, elles ont généralement la forme d'une courbe particulière, comme on le voit par le n° 5, sur la *Pl. I,* courbe qui se rapporte à la température de 120°,20 C.

Le résultat important auquel arriva Herwig avec ses expériences serait celui-ci, savoir : que les volumes pour lesquels certaines vapeurs, comme l'éther, commencent à se comporter comme un gaz, ne diminuent pas continuellement avec l'élévation de la température; mais les uns et les autres passent par un minimum et un maximum, au delà desquels ils changent le sens de la variation, jusqu'à montrer de l'autre côté un maximum et un minimum et ainsi de suite.

Ce résultat conduisant à des conséquences qui seraient très importantes, ainsi que je l'ai déjà mentionné au commencement de ce Mémoire, j'ai voulu contrôler par mes expériences, exécutées entre des limites bien plus étendues, si ce fait trouvait sa confirmation. J'ai déduit des produits pv, donnés par les courbes, les valeurs des pressions et des volumes v, pour lesquels la vapeur commence à se comporter comme un gaz aux différentes températures : quoiqu'elles n'aient pas une marche très régulière par rapport à la température (et ceci principalement pour la

difficulté d'établir, avec exactitude, sur les courbes des produits pv le point où les vapeurs commencent à se comporter comme un gaz), toutefois, ces valeurs prouvent évidemment que les volumes v_1 vont continuellement en diminuant et les pressions p_1 augmentent au contraire continuellement avec l'élévation de la température.

C'est bien pour cela que je pense devoir repousser, selon mes expériences, les conclusions des expériences de Herwig concernant le coefficient de dilatation d'une vapeur sous une pression constante, et le coefficient d'augmentation de la pression, et l'on devra considérer comme confirmées les idées qu'on avait généralement en Physique sur ce sujet.

17. *Sur les conditions qui constituent la température critique.* — Tous les physiciens ne sont pas parfaitement d'accord pour admettre qu'à la température critique le volume spécifique d'une substance à l'état liquide soit égal au volume spécifique à l'état de vapeur. Mes expériences rendent possible la solution de cette question.

En effet, en désignant par A l'équivalent thermique du travail, par u la différence des volumes spécifiques du liquide et de la vapeur, par T la température absolue, et par p la tension moyenne de la vapeur correspondant à cette température, on obtient, à la température critique

$$\text{(5)} \qquad \mathrm{A}u\left(\mathrm{T}\frac{dp}{d\mathrm{T}} - p\right) = 0;$$

cette équation se décompose en deux autres

$$\text{(6)} \qquad \mathrm{A}u = 0,$$

$$\text{(7)} \qquad \mathrm{T}\frac{dp}{d\mathrm{T}} - p = 0.$$

Quand on satisfait à une de ces équations (6) ou (7), on satisfait à l'équation (5).

L'équation (6) exprime la condition que le volume spé-

cifique de la substance à l'état liquide est égal au volume spécifique à l'état de vapeur ; et par conséquent, si cette condition ne se vérifie pas, les données de l'expérience doivent satisfaire à l'équation (7).

En y substituant les valeurs obtenues par (4), on aura

$$(7') \qquad \frac{T}{(\log e)^2}(b\alpha^t \log\alpha + c\beta^t \log\beta) = 1.$$

Or il résulte de mes expériences que le premier membre M de cette équation est égal à 6,717; selon celles de Ramsay et Young à 6,7908, et selon les expériences de Regnault à 9,4480, en supposant la température critique à 196°,0 C.

D'autre part, on possède des expériences d'Avenarius [1], lesquelles, selon l'interprétation de l'auteur, prouveraient qu'à la température critique les volumes spécifiques de l'éther à l'état liquide et de vapeur ne sont pas égaux.

On ne peut pas prétendre que la conclusion d'Avenarius ne soit pas incertaine, parce qu'il croyait avoir dépassé la température critique alors que dans son appareil, en comprimant la vapeur on n'apercevait plus ni liquéfaction, ni trouble; mais, spécialement dans les conditions où se trouvait son appareil, tel trouble pouvait passer inaperçu pour des points très proches à la température critique.

18. Mes expériences se prêtent très bien à la discussion des formules proposées pour représenter la manière dont se comportent les vapeurs lorsqu'elles s'éloignent de l'état de gaz.

La formule de Herwig peut s'écrire

$$(8) \qquad \frac{pv}{p'v'} = C\sqrt{T},$$

où pv est le produit de la pression par le volume lorsque

[1] *Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XXII, p. 378; 1877.



la vapeur suit la loi des gaz, $p'v'$ le produit correspondant pour la vapeur à l'état de saturation, T la température absolue et C la constante égale pour toutes les six substances expérimentées par lui.

Schoop et Perot essayèrent d'examiner cette formule, mais ils n'allèrent pas au delà de limites très restreintes, l'un et l'autre avec des données un peu incertaines, de telle façon que leurs résultats ne donnent pas une réponse décisive.

En appliquant cette formule aux données de mes expériences, on observe que les coefficients C de la formule de Herwig diminuent pour l'éther avec l'élévation de la température à partir de — 28° C., atteignent un minimum à environ 60°, au delà duquel ils commencent à augmenter, en continuant ainsi jusqu'à la température critique.

J'ai essayé de représenter les variations de C par une formule, dont voici l'expression

$$(9) \qquad \frac{pv}{p'v'} = 0,0397\sqrt{T}\left(0,000006478\,T^2 + \frac{190,82}{T - 92,03}\right);$$

elle reproduit les résultats des expériences avec une assez grande approximation à partir de — 20° C. jusqu'à environ 170° C.

J'appliquai ainsi mes données aux formules de Rankine [1], de Recknagel [2], de Zeuner [3] et de Hirn [4], pour voir jusqu'où elles pouvaient être suffisamment exactes. Les résultats des calculs prouvent que la première de ces formules peut s'accorder avec l'expérience quand on opère dans des limites très restreintes de température et de pression et d'autant plus restreintes que la

(1) *Philosophical Transactions of* 1854, p. 336.

(2) *Pogg. Ann. Ergbd.*, t. V, p. 563; 1871, et t. CXLV, p. 469; 1877.

(3) *Ingénieur civil*, t. XIII; 1867.

(4) *Mémoire sur la Thermodynamique*. Paris, Gauthier-Villars, 1867.

température est plus élevée. La formule de Recknagel s'accorde avec les résultats expérimentaux entre des limites plus étendues que celles de Rankine; mais elle ne peut s'appliquer non plus quand on s'approche du point de saturation, spécialement pour les hautes températures. Enfin les formules mêmes de Zeuner et de Hirn, que l'on peut considérer comme identiques, ne se prêtent que très mal à la vapeur d'éther entre des limites un peu étendues de température et de pression. Les différences entre les valeurs de pv observées et celles obtenues par le calcul varient très rapidement au point de donner plus d'un maximum ou d'un minimum dans la même série de valeurs appartenant à une température déterminée.

Enfin j'ai examiné la formule de Clausius selon l'expression définitive ([1]) donnée par lui-même

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-\alpha} - \frac{1}{\theta(v+\beta)^2},$$

où R, α, β sont trois constantes et θ une fonction de la température absolue, telle qu'on ait

$$\frac{1}{\theta} = \frac{a'}{T^n} - b,$$

où a', b, n sont constantes et prennent des valeurs différentes pour les diverses substances; mais, comme elle ne s'adaptait pas parfaitement aux résultats expérimentaux, j'ai cherché à en modifier la forme et je suis arrivé à l'expression

$$(10) \quad p = \frac{832,01\,T}{v-1,098} - \frac{8.134,004\,T^{-0,19302} - 243,8\,T^{0,40101}}{(v+0,764)^2},$$

où p doit être exprimé en millimètres de mercure et v en centimètres cubes.

En calculant par cette formule les valeurs de p corres-

([1]) *Wied. Ann.*, t. XIV, p. 279 et 692; et *Ann. de Chim. et de Phys.*, sér. 5, t. XXX, p. 448.

pondant aux diverses valeurs de v pour chaque température, on trouve entre les résultats du calcul et de l'expérience un excellent accord entre des limites très étendues.

Du reste, on peut avoir partiellement une vérification de la formule même d'une autre manière, car, la courbe AHBCH'D (*fig.* 4) passant au point critique par un point d'inflexion, on aura en ce point

$$\frac{dp}{dv} = \sigma$$

et

$$\frac{d^2p}{a^2v} = \sigma.$$

Ces deux équations réunies avec l'équation (10) donnent

(11) $$v_c = \alpha + 2\gamma,$$

(11)' $$\frac{m\,T_c^{-x}\,n\,T_c^{y}}{T_c} = \frac{27}{8}\,R\gamma$$

et

(11)" $$p_c = \frac{1}{8}\,\frac{RT_c}{\gamma},$$

où v_c, p_c, T_c représentent le volume, la pression et la température critiques, R le coefficient du numérateur du premier terme, m, n, x et y les constantes du numérateur du second terme, et α, e, β respectivement les constantes des dénominateurs du premier et du second terme du second membre de la formule, pendant que $\gamma = \alpha + \beta$.

En substituant les valeurs numériques des constantes de cette formule, on a

$$v_c = 4^{cc},71\ T_c = 473.2 \text{ (à partir du zéro absolu)},$$
$$p_e = 26433^{mm},$$

en observant qu'on a donné à la valeur de T_c, dans l'expression de p_c, la valeur obtenue par le calcul.

L'expérience avait donné, d'autre part,

$$V_c = 4^{cc},82\ T_c = 470^{\circ},0 \text{ (à partir du zéro absolu)},$$
$$p_c = 27184^{mm}.$$

L'accord des valeurs du calcul et de l'observation peut être reconnu comme satisfaisant, surtout si l'on pense que la formule a dû être appliquée entre des limites très étendues de température et de pression.

On peut avoir une autre vérification de la formule de Clausius en calculant d'une autre manière la constante R.

La valeur de R pour l'air est égale à

$$\frac{760}{0,001293 + 273},$$

en prenant pour unité de volume le centimètre cube et pour unité de pression le millimètre de mercure, comme je fis jusqu'à présent; en représentant ensuite par d la densité de la vapeur d'éther pris à l'état de gaz parfait par rapport à l'air, on aura

$$R = \frac{2153,05}{d}.$$

En substituant, au lieu de d, la valeur de la densité théorique de l'éther : 2,5604, on a

$$R = 840,90,$$

ce qui est assez d'accord avec la valeur $R = 832,01$ déduite par le calcul de la formule de Clausius.

En substituant au contraire à d la valeur 2,580 obtenue comme densité de la vapeur d'éther par les expériences faites dans les meilleures conditions, on aura

$$R = 834,91,$$

ce qui s'accorde parfaitement avec la valeur obtenue par la formule.

19. *Considérations sur la structure moléculaire de la vapeur d'éther.* — Si la densité de la vapeur à la température t et à la pression p est représentée par d_1, et la densité théorique par d, et si l'on représente enfin par n le nombre des groupes de molécules doubles qui sont for-

mées sur cent molécules simples de vapeur à la même pression et à la même température, on aura

$$n = \frac{d_1 - d}{d} 100.$$

J'ai calculé pour l'éther cette formule pour chaque température correspondant « au premier moment de la condensation », afin d'avoir une idée du nombre plus élevé de molécules doubles (en supposant qu'il ne se forme pas de groupes moléculaires plus complexes), qu'on y trouve pendant qu'il reste encore à l'état de vapeur.

Ces calculs prouvent que les molécules doubles qui se formeraient dans la vapeur d'éther au premier moment de la condensation augmentent rapidement avec la température, et qu'en outre, au delà d'environ 185°, il doit se former aussi des molécules triples et quadruples, etc., ce qui permettrait de supposer que de tels groupes commencent à se former aussi à des températures plus basses.

CONCLUSION.

En résumé, l'on conclut des résultats cités :

1° La tension de la vapeur d'éther au premier moment de la condensation est, pour toutes les températures, moindre que la tension maxima de cette même vapeur; le rapport entre les deux tensions reste presque constant, malgré la variation de la température; les rapports entre la différence des deux tensions et la diminution correspondante du volume de la vapeur augmentent rapidement avec l'élévation de la température.

2° Les tensions maxima de la vapeur d'éther entre — 28° et 210° C. peuvent satisfaire complètement à la formule de Biot.

3° Les valeurs des produits pv de la pression par le volume correspondant à l'état de saturation commencent par augmenter avec l'élévation de la température jusqu'à

100° C., mais, à partir de cette température, elles diminuent continuellement.

4° Les coefficients de dilatation sous pression constante augmentent d'autant plus rapidement, avec la diminution de la température, que la vapeur se rapproche plus de l'état de saturation; et la rapidité de telles augmentations augmente encore considérablement à mesure que la température s'élève.

5° Les courbes d'égal volume décrites en prenant les températures comme abscisses et les pressions comme ordonnées se confondent loin de la saturation avec une ligne droite ; mais, au voisinage de la saturation, elles sont légèrement concaves vers l'axe des abscisses.

6° Les coefficients d'augmentation de la pression, pour un volume donné, diminuent progressivement avec l'élévation de la température. Ces variations sont plus rapides pour de petits volumes, et, à mesure que les volumes augmentent, les valeurs de ces coefficients diminuent.

7° La différence $\alpha = \frac{pv}{p_1 v_1} - 1$ (où $p_1 v_1$ correspond à l'état de vapeur et pv à l'état de gaz) augmente rapidement pour chaque température, à mesure que la vapeur s'approche de l'état de saturation, et, de plus, les valeurs de la différence augmentent de même avec l'élévation de la température.

8° Les produits pv correspondant au commencement de l'état gazeux augmentent continuellement avec la température et n'arrivent pas à un maximum, point d'où ils commenceraient à diminuer, comme il semblait résulter des expériences de Herwig.

9° La température critique de l'éther est, selon mes expériences, égale à 197° C.

La pression critique est égale à $27184^{mm} = 35^{atm},768$.

Le volume critique, $4^{cc},8$ pour 1^{gr}.

10° On ne peut admettre la conclusion tirée par Ave-

narius de ses expériences, savoir : que les volumes du liquide et de la vapeur soient inégales à la température critique.

11° La formule de Herwig $\frac{pv}{p'v'\sqrt{T}}$ = constante (où pv se rapporte à l'état de gaz et $p'v'$ à l'état de vapeur saturée) ne se vérifie pas. La valeur du premier membre va en diminuant pour l'éther à partir de — 28° jusqu'à 60° environ, et, à partir de cette température, augmente continuellement; entre — 20° et 171° C. on peut admettre comme assez approchée la formule

$$\frac{pv}{p'v'} = C\sqrt{T}\left(aT + \frac{b}{T-\alpha}\right),$$

où c, a, b et α sont des constantes.

12° Les formules de Rankine, de Recknagel, de Zeuner et de Hirn peuvent représenter les données expérimentales, seulement en se maintenant entre des limites très restreintes de température et de pression.

13° La formule de Clausius s'adapte très bien aux résultats de mes expériences sur l'éther, à condition toutefois de la modifier légèrement sous la forme

$$p = \frac{RT}{v-a} - \frac{mT^{-\mu} - nT^{\nu}}{(v+\beta)^2}.$$

14° En admettant l'hypothèse de la formation de groupes de deux molécules dans la vapeur d'éther, leur nombre va rapidement en augmentant avec l'élévation de la température à l'état de saturation naissante. Au delà de 185° il doit se former, outre les groupes de 2 molécules, d'autres groupes de 3 ou plusieurs molécules. Il est présumable que de tels groupes se forment même auparavant.

MÉMOIRE SUR LA THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ ;

PAR LE P. A. LERAY.

ARTICLE I.

HYPOTHÈSE CINÉTIQUE ET DÉFINITIONS DE LA TEMPÉRATURE ABSOLUE ET DU GAZ PARFAIT.

L'hypothèse cinétique consiste à admettre que les molécules gazeuses se meuvent en ligne droite et se comportent dans les chocs comme des corps parfaitement élastiques.

De cette hypothèse découle la formule

$$p = \frac{1}{3}\delta u^2,$$

dans laquelle p désigne la pression moyenne par unité de surface, δ la densité absolue ou le rapport $\frac{M}{v}$ de la masse au volume, et u la vitesse quadratique moyenne de translation. Observons toutefois que cette formule n'est pas rigoureusement exacte, parce que, pour l'établir, on néglige les chocs des molécules entre elles. Nous dirons plus loin comment elle doit être modifiée, quand on veut tenir compte des collisions moléculaires.

Dans les théories cinétiques ordinaires, on appelle *gaz parfait* un gaz idéal qui satisferait exactement aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, c'est-à-dire à l'équation

$$\frac{pv}{1+\alpha t} = \text{constante},$$

et l'on part de cette équation pour étudier les propriétés d'un tel gaz.

Dans le présent travail, nous allons suivre une tout

autre marche, à dessein d'obtenir une plus grande clarté. Nous trouvons, en effet, les notions de température et de gaz parfait trop obscures dans le vague où on les laisse, et notre esprit se refuse à les soumettre au calcul, sans en concevoir préalablement une idée précise, atteignant le fond des choses. Nous allons donc les définir, tels que nous les concevons, au point de vue mécanique, et, partant de ces définitions claires et nettes, nous déduirons facilement les conséquences qu'elles renferment.

Nous définissons la quantité de chaleur q d'une molécule de masse m par l'énergie moyenne de son mouvement vibratoire, et cette même expression représente aussi pour nous sa température absolue T; de sorte que

$$T = q = \tfrac{1}{2} m w^2.$$

Si nous passons, d'un simple élément matériel, à une masse quelconque M composée de N éléments, atomes ou molécules, de masse m, *vibrant individuellement,* sa quantité de chaleur Q aura cru proportionnellement à N, si chaque masse m en possède la même provision, et l'on aura

$$Q = \tfrac{1}{2} N m w^2 = \tfrac{1}{2} M w^2;$$

mais la température sera la même; car elle est indépendante du nombre des molécules. On peut donc écrire indifféremment

$$T = \frac{1}{2} m w^2 = \frac{1}{2} \frac{M w^2}{N} = \frac{Q}{N}.$$

Au cas où les éléments de la masse m posséderaient des quantités de chaleur différentes, on aurait pour la température moyenne

$$T = \frac{\frac{1}{2} \Sigma m w^2}{N} = \frac{Q}{N}.$$

La température d'un corps est donc pour nous le rapport de sa quantité de chaleur au nombre de ses molécules.

Nous avons souligné plus haut la restriction, *vibrant individuellement;* car, si plusieurs atomes, soit de même espèce, soit d'espèces différentes, sont unis de manière à vibrer comme un seul tout, ils ne représentent qu'une unité dans le nombre N de la formule

$$T = \frac{Q}{N}.$$

Après avoir éclairci la notion de température, précisons celle de *gaz parfait.*

Les éléments d'un gaz possèdent en général trois sortes d'énergie, répondant aux trois mouvements de translation, de vibration et de rotation, énergies que nous pouvons exprimer par

$$\tfrac{1}{2} m u^2, \quad \tfrac{1}{2} m w^2, \quad \tfrac{1}{2} m \omega^2,$$

u, w, ω étant les trois vitesses quadratiques moyennes correspondantes.

Lorsque le gaz occupe un volume fixe et que les circonstances extérieures ne se modifient pas, il s'établit entre les trois énergies des rapports qui persistent, si l'on envisage l'ensemble des éléments, c'est-à-dire les énergies totales

$$\tfrac{1}{2} \Sigma m u^2, \quad \tfrac{1}{2} \Sigma m w^2, \quad \tfrac{1}{2} \Sigma m \omega^2,$$

ou, plus simplement,

$$\tfrac{1}{2} M u^2, \quad \tfrac{1}{2} M w^2, \quad \tfrac{1}{2} M \omega^2,$$

M représentant la masse du gaz et u, w, ω les moyennes vitesses quadratiques relatives à l'ensemble des atomes ou molécules. Pour une molécule, en particulier, ces énergies sont variables à tout instant, à cause des chocs multipliés; mais la moyenne se conserve intacte.

Non seulement dans des circonstances identiques, mais aussi entre certaines limites de température et de pression, limites d'ailleurs variables avec la nature des gaz, les



trois énergies mentionnées gardent des rapports constants, et c'est la constance de ces rapports qui définit pour nous le gaz parfait, en y ajoutant cette autre condition, que le nombre de ses molécules demeure invariable.

Un gaz parfait est donc pour nous *un gaz dont le nombre des molécules est invariable et dont les diverses énergies ont des rapports constants;* en conséquence, nous poserons

$$u^2 = a w^2 \qquad \text{et} \qquad \omega^2 = b w^2,$$

a et b étant deux constantes dont la valeur pourra, du reste, dépendre de la nature chimique du gaz considéré.

La première condition requise dans la définition du gaz parfait, savoir l'invariabilité du nombre des molécules, est évidemment nécessaire. Car si, dans une masse gazeuse d'oxygène normal O^2, par exemple, il se forme des molécules d'ozone O^3, ou des molécules condensées $(O^2)^n$, le nombre N des molécules de la masse diminue et le gaz n'est plus identique à lui-même. Pareillement, s'il se produit des dissociations qui mettent en liberté l'atome simple O, le nombre des individualités distinctes s'accroît et le gaz a encore perdu son identité. Or ces condensations et dissociations se produisent dans les variations de pression et de température. Donc une masse gazeuse, fortement comprimée ou échauffée, ne peut être rigoureusement soumises aux lois régulières d'un gaz parfait toujours identique à lui-même.

ARTICLE II.

LOIS APPROCHÉES DES GAZ PARFAITS. — LOIS DE MARIOTTE, DE GAY-LUSSAC ET DE LAPLACE.

1° *Loi de Mariotte.* — La formule déduite de l'hypothèse cinétique peut s'écrire en remplaçant δ par $\frac{M}{v}$

(1) $$pv = \tfrac{1}{3} M u^2.$$

D'autre part, d'après les définitions du gaz parfait et de la température, on a $u^2 = aw^2 = a\,\frac{2T}{m}$, et la formule devient par substitution

$$pv = \frac{2}{3}\,\frac{M}{m}\,aT = \frac{2}{3}\,NaT. \tag{2}$$

Si N et T sont constants, pv l'est aussi. Donc, pour une même masse gazeuse, à la même température, la pression varie en raison inverse du volume. C'est la loi de Mariotte.

2° *Loi de Gay-Lussac.* — La formule (2) nous montre aussi que, pour une même masse de gaz, la température varie proportionnellement au volume, si la pression est constante, et proportionnellement à la pression, si c'est le volume qui demeure constant.

Prenons maintenant la différentielle de cette équation (2), en supposant p et N constants; nous trouverons

$$\frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}.$$

D'autre part, si v_0 représente le volume ramené à la température absolue T_0, nous aurons

$$\frac{v}{v_0} = \frac{T}{T_0};$$

par suite

$$\frac{1}{v_0}\,\frac{dv}{dT} = \frac{1}{T_0}; \tag{3}$$

or le premier membre de cette égalité est le coefficient vrai de dilatation à pression constante et à la température T. Donc ce coefficient est indépendant de la nature du gaz et de la pression. C'est la loi de Gay-Lussac.

3° *Loi de Laplace.* — Cette loi découle de l'équation (1), qui donne par différentiation

$$p\,dv + v\,dp = \tfrac{2}{3}\,M\,u\,du;$$

mais, si le volume varie sans absorption ni dégagement de chaleur, le travail infinitésimal pdv doit égaler la variation prise en signe contraire de l'énergie interne $\frac{1}{2}M(u^2 + w^2 + \omega^2)$, et l'on a

$$M(udu + wdw + \omega d\omega) = -pdv.$$

Or, des relations $u^2 = aw^2$, $\omega^2 = bw^2$, on tire

$$wdw = \frac{udu}{a} \quad \text{et} \quad \omega d\omega = \frac{b}{a} udu;$$

par suite

$$\left(1 + \frac{1}{a} + \frac{b}{a}\right) Mudu = -pdv \quad \text{et} \quad Mudu = -\frac{apdv}{1+a+b}.$$

L'équation différentielle devient alors, par substitution,

$$vdp + pdv\left(1 + \frac{2a}{3(1+a+b)}\right) = 0,$$

et, en intégrant, on trouve

$$pv^{\left[1+\frac{2a}{3(1+a+b)}\right]} = \text{constante}.$$

Nous démontrerons plus loin que l'exposant de v est égal au rapport $\frac{C}{c} = m$ des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant, ce qui permet d'écrire

(4) $$pv^m = \text{constante}.$$

C'est la loi de Laplace.

ARTICLE III.

LOIS PLUS EXACTES DES GAZ PARFAITS.

Les lois établies dans l'article précédent dérivent toutes de la formule

$$p = \frac{1}{3}\delta u^2.$$

Mais nous avons observé, dès le début de notre travail, que cette formule n'est pas une représentation fidèle et complète de l'hypothèse cinétique, parce que, dans sa démonstration, on néglige les chocs mutuels des molécules. Les lois particulières qui en découlent ne peuvent donc s'appliquer exactement qu'aux cas où les chocs sont négligeables, c'est-à-dire où les gaz sont très raréfiés.

Pour tenir compte des collisions interatomiques, considérons d'abord deux atomes sphériques de rayon ρ, qui se rencontrent normalement avec la vitesse u. Ils rebroussent chemin, avec la même vitesse, en échangeant leurs directions. Si τ est la durée du choc, il y a pour le chemin parcouru par chaque atome une perte de $u\tau$; mais, en revanche, il y a eu pour chaque direction du mouvement un gain égal au diamètre 2ρ des atomes et, finalement, un gain égal à $2\rho - u\tau$. Car l'expérience du choc des billes élastiques prouve que la durée d'un choc est moindre que le temps nécessaire pour parcourir une longueur égale à leur diamètre, et nous pouvons, par analogie, admettre qu'il en est ainsi pour les atomes et molécules. Donc un choc normal équivaut à une avance de parcours $2\rho - u\tau$. Un choc oblique répond à une avance moindre et le gain moyen est une fraction f de $2\rho - u\tau$. D'autre part, le nombre des rencontres par seconde est $\frac{u}{l}$, l désignant la longueur moyenne du chemin libre. Donc le gain total par seconde est $f(2\rho - u\tau)\frac{u}{l}$, et le mouvement de pro-

gression, qui est u par seconde en dehors des chocs, devient, par l'effet de ceux-ci,

$$u\left[1+\frac{f(2\rho-u\tau)}{l}\right];$$

mais l varie en raison inverse de la densité ([1]) ou proportionnellement au volume. On peut donc écrire le résultat précédent sous la forme

$$u\left(1+\frac{i}{v}\right),$$

i étant une quantité variable avec la nature du gaz, mais constante pour un même gaz, si $u\tau$ l'est aussi, ce que nous admettons provisoirement comme vraisemblable. Nous savons d'ailleurs ([2]) que la pression p s'obtient au moyen du produit de deux facteurs, l'un relatif à la quantité de mouvement mu qui ne change pas, l'autre relatif au nombre de chocs par seconde contre l'unité de surface. Ce dernier facteur, proportionnel au mouvement général de progression, devra contenir $u\left(1+\frac{i}{v}\right)$; et la formule $p=\frac{1}{3}\delta u^2$ deviendra

$$p=\frac{1}{3}\delta u^2\left(1+\frac{i}{v}\right).$$

Nous avons raisonné dans l'hypothèse où les éléments du gaz étaient des atomes sphériques. Si ces éléments, atomes ou molécules, avaient une forme polyédrique quelconque, le diamètre 2ρ devant être remplacé par la dimension moyenne du polyèdre, la valeur du paramètre i serait modifiée; mais l'introduction du facteur $1+\frac{i}{v}$ serait

---

([1]) $l=\frac{1}{4}\frac{\rho}{\delta}$ (*Essai sur la synthèse des forces physiques*, Chap. III, Art. III).

([2]) *Essai sur la synthèse des forces physiques*, Chap. III, Art. V.

toujours nécessaire pour compléter la formule fondamentale.

Par suite, les formules (2), (3), (4) qui répondent aux lois de Mariotte, Gay-Lussac et Laplace, devront être remplacées par les suivantes :

$$(2)' \qquad pv = \frac{2}{3}\,\mathrm{N}a\mathrm{T}\left(1+\frac{i}{v}\right) \qquad \text{ou} \qquad \frac{pv^2}{v+i} = \mathrm{N}a\mathrm{T},$$

$$(3)' \qquad \frac{1}{v_0}\frac{dv}{d\mathrm{T}} = \frac{1}{\mathrm{T}_0\left(1+\frac{i}{v_0}\right)\left[1-\frac{i^2}{(v+i)^2}\right]},$$

$$(4)' \qquad \log\frac{pv^{m+1}}{v+i} - (m-1)\frac{i}{v} = \text{const.} \qquad \left(m = \frac{\mathrm{C}}{c}\right).$$

Les calculs qui conduisent à ces formules sont analogues à ceux de l'article précédent.

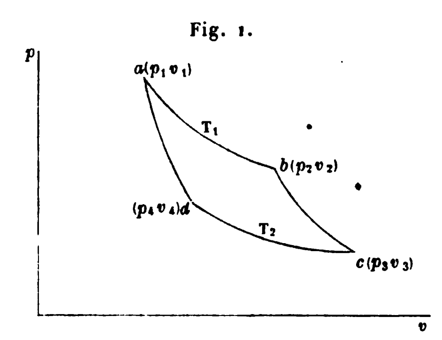
ARTICLE IV.

LE PRINCIPE DE CARNOT, DANS LES MACHINES A GAZ.

Le principe de Carnot se déduit des équations (2)′ et (4)′.

Supposons qu'une machine à gaz parfait fonctionne sui-

Fig. 1.



vant le cycle *abcd* (*fig.* 1), formé de deux lignes isothermes, *ab* et *cd*, aux températures T_1 et T_2, et deux lignes adia-

batiques *bc* et *da* ; on a, pour le parcours *ab*,

$$\frac{pv^2}{v+i} = \frac{2}{3} \mathrm{N} a \mathrm{T}_1,$$

et pour le parcours *cd*,

$$\frac{pv^2}{v+i} = \frac{2}{3} \mathrm{N} a \mathrm{T}_2,$$

et si l'on désigne par E l'équivalent mécanique de la chaleur, par Q_1 et Q_2 les quantités de chaleur absorbée dans le premier parcours et dégagée dans le second, on trouve

$$\begin{aligned} \mathrm{EQ}_1 &= \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = \frac{2}{3} \mathrm{N} a \mathrm{T}_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{(v+i)\,dv}{v^2} \\ &= \frac{2}{3} \mathrm{N} a \mathrm{T}_1 \left[\log \frac{v_2}{v_1} + i\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)\right]. \end{aligned}$$

Pareillement

$$\mathrm{EQ}_2 = \frac{2}{3} \mathrm{N} a \mathrm{T}_2 \left[\log \frac{v_3}{v_4} + i\left(\frac{1}{v_4} - \frac{1}{v_3}\right)\right],$$

d'où

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \left[\frac{\log \frac{v_2}{v_1} + i\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)}{\log \frac{v_3}{v_4} + i\left(\frac{1}{v_4} - \frac{1}{v_3}\right)}\right].$$

Si le facteur entre parenthèses est égal à l'unité, on aura la proportion

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

et, par suite,

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

égalité qui contient le principe de Carnot. Or la nature

du cycle parcouru nous donne les quatre équations

$$\frac{p_1 v_1^2}{v_1 + i} = \frac{p_2 v_2}{v_2 + i},$$

$$\frac{p_3 v_3^2}{v_3 + i} = \frac{p_4 v_4^2}{v_4 + i},$$

$$\log \frac{p_2 v_2^{m+1}}{v_2 + i} - (m - 1)\frac{i}{v_2} = \log \frac{p_3 v_3^{m+1}}{v_3 + i} - (m - 1)\frac{i}{v_3},$$

$$\log \frac{p_4 v_4^{m+1}}{v_4 + i} - (m - 1)\frac{i}{v_4} = \log \frac{p_1 v_1^{m+1}}{v_1 + i} - (m - 1)\frac{i}{v_1}.$$

Puis, les deux premières équations donnent

$$\frac{p_2 p_4 (v_1 + i)(v_3 + i)}{p_1 p_3 (v_2 + i)(v_4 + i)} = \left(\frac{v_1 v_3}{v_2 v_4}\right)^2,$$

et les deux dernières

$$\log \left[\frac{p_2 p_4 (v_1 + i)(v_3 + i)(v_2 v_4)^{m+1}}{p_1 p_3 (v_2 + i)(v_4 + i)(v_1 v_3)^{m+1}}\right]$$
$$= (m - 1) i \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_4} - \frac{1}{v_3}\right)$$

et de ces deux nouvelles équations, on tire la suivante

$$\log \frac{v_2 v_4}{v_1 v_3} = i \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_4} - \frac{1}{v_3}\right)$$

et enfin

$$\log \frac{v_2}{v_1} + i\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right) = \log \frac{v_3}{v_4} + i\left(\frac{1}{v_4} - \frac{1}{v_3}\right).$$

Donc le facteur entre parenthèses est bien égal à l'unité, et le principe de Carnot se trouve démontré pour le cas en question.

La démonstration avait été donnée jusqu'ici en partant des lois de Mariotte et de Laplace; mais on pouvait craindre que la conclusion ne fût pas plus rigoureuse que les prémisses; et nous savons maintenant que le principe est parfaitement exact, puisqu'il est une consé-



quence des formules complètes, aussi bien que des formules approchées.

Ajoutons que le principe est vrai pour tous les gaz réels, aussi bien que pour les gaz parfaits, car tout gaz réel peut être considéré comme parfait entre des limites assez rapprochées de température et de pression. Par suite, si l'on décompose le cycle fini *abcd* en cycles infinitésimaux, par une série de lignes isothermes comprises entre *ab* et *cd* et une série de lignes adiabatiques comprises entre *bc* et *da*, le principe de Carnot sera applicable aux gaz réels pour chaque cycle partiel et, conséquemment, pour le cycle total qui équivaut à l'ensemble des cycles partiels.

ARTICLE V.

PERTURBATIONS PRODUITES PAR LES VARIATIONS DE N.

D'après notre définition (Art. I), le gaz parfait est caractérisé par la constance des paramètres a, b et N. Par suite, les gaz réels ne peuvent être parfaits qu'entre certaines limites de température et de pression. En effet, si l'on fait varier, par exemple, à pression constante, la température d'une masse gazeuse depuis les degrés les plus bas jusqu'aux plus élevés, le nombre N ira en croissant depuis le voisinage du point de liquéfaction où les molécules sont plus condensées, jusqu'au moment de la dissociation totale où elles sont monoatomiques. Pareillement, à température constante, si l'on fait varier la pression, généralement le nombre N variera en sens inverse.

Donc, à part certains cas particuliers, nous devons supposer N variable dans l'application aux gaz réels de la formule

$$pv = \frac{2}{3} \mathrm{N} a \mathrm{T} \left(1 + \frac{i}{v}\right)$$

et, pour comparer les valeurs du produit pv, dans deux états différents, nous devons écrire

$$p'v' = \frac{2}{3} N' a T' \left(1 + \frac{i}{v'}\right),$$

d'où, en général,

$$\frac{p'v'}{pv} = \frac{N'T'}{NT} \frac{\left(1 + \frac{i}{v'}\right)}{\left(1 + \frac{i}{v}\right)}$$

et, à température constante,

$$\frac{p'v'}{pv} = \frac{N'\left(1 + \frac{i}{v'}\right)}{N\left(1 + \frac{i}{v}\right)}.$$

Si l'on suppose $p' > p$, le facteur $1 + \frac{i}{v} v'$ est toujours plus grand que $1 + \frac{i}{v}$; car le volume diminue quand la pression augmente; mais, en général, le facteur N' est moindre que N. Or, si dans un produit de deux facteurs l'un croît et l'autre décroît, la variation du produit dépend du rapport des variations des facteurs.

De fait, pour l'hydrogène, lorsque la pression croît depuis 1 jusqu'à plus de 300 atmosphères, on a constamment $\frac{p'v'}{pv} > 1$. Pour les autres gaz, les condensations de molécules et, par suite, les variations du premier facteur sont plus accentuées et l'on a $\frac{p'v'}{pv} < 1$, jusqu'à une certaine pression p_1 pour laquelle

$$\frac{p_1 v_1}{pv} = 1 \qquad \text{ou} \qquad N_1\left(1 + \frac{i}{v_1}\right) = N\left(1 + \frac{i}{v}\right);$$

et, à partir de cette pression, pour laquelle le produit $p'v'$ atteint un minimum, il se met à croître et l'on a, comme pour l'hydrogène, $\frac{p'v'}{pv} > 1$.

L'influence du deuxième facteur est devenue prépondérante pour tous les gaz, parce que la longueur moyenne du chemin libre est alors excessivement petite.

Est-il possible de représenter le facteur N par une fonction des trois variables p, v et T et de quelques constantes dépendant de la nature du gaz? Il est permis d'en douter, quand on sait combien de circonstances particulières peuvent influer sur les combinaisons et décompositions des molécules. Cependant certaines hypothèses particulières faites sur ce facteur montrent que les formules de Van der Waals, de Clausius et de M. Sarrau ne sont que des cas particuliers de notre formule

$$(2)' \qquad pv = \frac{2}{3} a \mathrm{NT} \left(1 + \frac{i}{v}\right).$$

1° Posons $\mathrm{N} = \mathrm{N}_0(1 - ep)$, exprimant ainsi que N diminue quand la pression augmente, et supposons e et i assez petits pour qu'on puisse négliger e^2 et i^2; nous aurons alors

$$\frac{p}{1 - ep} = p + ep^2 \qquad \text{et} \qquad \frac{v}{1 + \frac{i}{v}} = v - i$$

et la formule (2)′ pourra s'écrire

$$(p + ep^2)(v - i) = \tfrac{2}{3} a \mathrm{N}_0 \mathrm{T}.$$

Enfin remplaçons p^2 par $\frac{h}{v^2}$, ce qui est approximativement vrai dans certaines limites, puis eh par k et $\frac{2}{3} a\mathrm{N}_0$ par R; nous aurons ainsi

$$\left(p + \frac{k}{v^2}\right)(v - i) = \mathrm{RT}.$$

C'est la formule de Van der Waals.

2° Pour tenir compte des variations de température, posons

$$\mathrm{N} = \mathrm{N}_0\left(1 - \frac{ep}{\mathrm{T}}\right),$$

la formule deviendra

$$\left(p + \frac{ep^2}{T}\right)(v - i) = RT,$$

et, comme p ne varie pas exactement en raison inverse de v, faisons-le varier en raison inverse de $v + 6$, 6 étant une nouvelle constante; et nous trouverons la formule de Clausius

$$\left[p + \frac{k}{T(v + 6)^2}\right](v - i) = RT.$$

3° Enfin posons

$$N = N_0\left(1 - \frac{ep}{\varepsilon^T}\right),$$

et nous trouverons la formule de M. Sarrau

$$p = \frac{RT}{v - i} - \frac{k\varepsilon^{-T}}{(v + 6)^2},$$

dans laquelle ε est une nouvelle constante ([1]).

Cherchons maintenant la formule analogue à (3)′, qui convient aux gaz réels.

En prenant la dérivée de (2)′ et considérant N comme variable, nous trouvons

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{dT} = \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{N}\frac{dN}{dT}\right)\left(\frac{v + i}{v + 2i}\right);$$

nous avons aussi

$$\frac{v}{v_0} = \frac{NT\left(1 + \frac{i}{v}\right)}{N_0 T_0\left(1 + \frac{i}{v_0}\right)},$$

d'où

$$(3)'' \qquad \frac{1}{v_0}\frac{dv}{dT} = \frac{1}{T_0\left(1 + \frac{i}{v_0}\right)\left[1 - \frac{i^2}{(v + i)^2}\right]} \times \frac{d(NT)}{N_0\, dT}.$$

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 28 avril 1890.

Telle est la formule qui répond à celle de Gay-Lussac, c'est-à-dire qui représente pour les gaz réels le coefficient de dilatation, à pression constante. Elle rend bien compte des inégalités que l'expérience a révélées dans la valeur de ces coefficients.

ARTICLE VI.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ PARFAITS.

Nous avons reconnu, dans une masse gazeuse M, trois sortes d'énergies :

$$\tfrac{1}{2}Mu^2, \quad \tfrac{1}{2}Mv^2, \quad \tfrac{1}{2}M\omega^2,$$

et la seconde est précisément la quantité de chaleur q que possède cette masse. La température absolue qui lui correspond est $T = \frac{q}{N}$.

Pour mesurer les températures, nous adopterons pour unité le degré centésimal, que nous définirons ainsi : L'unité de température ou degré est la centième partie de l'accroissement d'énergie vibratoire que prend une molécule (H^2O) d'une masse d'eau, qui passe de l'état de glace fondante à l'état d'eau bouillante, sous la pression normale de $0^m,76$.

Nous pouvons maintenant définir avec précision les chaleurs spécifiques des gaz, qui sont au nombre de trois : la chaleur spécifique absolue γ et les deux chaleurs spécifiques vulgaires c et C, à volume constant et à pression constante.

La première, γ, est l'accroissement de quantité de chaleur que prend une masse gazeuse M dont le poids Mg est 1^{kg}, lorsque sa température augmente de $1°$. On peut la définir encore : le rapport $\frac{dq}{dT}$ de l'accroissement de chaleur interne à l'accroissement de température, de l'unité de poids d'un gaz. Toutefois cette seconde définition suppose qu'il ne s'opère ni condensation, ni

dissociation dans la masse gazeuse, c'est-à-dire que le nombre N des molécules est invariable.

En effet, soient T et q la température et la quantité de chaleur initiale, dT et dq des accroissements correspondants de ces variables; si N est constant, nous aurons par définition

$$T = \frac{q}{N}$$

et ensuite

$$\frac{dq}{dT} = \frac{q}{T};$$

mais, pour

$$n\,dT = 1^\circ, \qquad n\,dq = \gamma.$$

Donc

$$\gamma = \frac{q}{T} = \frac{dq}{dT}. \tag{5}$$

Les deux chaleurs spécifiques vulgaires c et C sont susceptibles de deux définitions analogues à celles de γ. Il suffit, pour les obtenir, de remplacer dans ces dernières l'accroissement de chaleur interne par la quantité de chaleur externe absorbée pour élever de 1°. la température de l'unité de poids. Nous pouvons donc représenter c et C par le rapport $\frac{dQ}{dT}$. C'est ce qu'on appelle les *chaleurs spécifiques vraies* à la température T.

Proposons-nous actuellement de les exprimer en fonction de γ et des paramètres a et b.

Une quantité de chaleur dQ, absorbée par une masse M de gaz, sous volume constant, par conséquent sans travail extérieur, est employée uniquement à faire croître sa triple énergie, et l'on a

$$dQ = M(u\,du + \varpi\,d\varpi + \omega\,d\omega);$$

mais $u\,du = a\varpi\,d\varpi$, et $\omega\,d\omega = b\varpi\,d\varpi$; donc

$$dQ = M\varpi\,d\varpi(1 + a + b)$$

et comme $dT = m w dw$,

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{M}{m}(1 + a + b);$$

or, si le poids de M est l'unité,

$$\frac{dQ}{dT} = c \qquad \text{et} \qquad \frac{M}{m} = N = \frac{q}{T} = \gamma.$$

On a donc enfin

$$(6) \qquad c = \gamma(1 + a + b).$$

Supposons, en second lieu, que la chaleur dQ soit absorbée à pression constante et à volume variable, un travail extérieur pdv sera produit, et l'équation différentielle deviendra

$$dQ = M(u du + w dw + \omega d\omega) + p dv;$$

mais, puisque la pression p est constante, l'équation (1) différentiée donne [1]

$$p dv = \tfrac{2}{3} M u du,$$

et l'on obtient par substitution

$$dQ = M w dw (1 + \tfrac{5}{3} a + b)$$

et, finalement,

$$\frac{dQ}{dT}$$

ou

$$(7) \qquad C = \gamma(1 + \tfrac{5}{3} a + b).$$

Les deux chaleurs spécifiques vulgaires C et c sont proportionnelles à la chaleur spécifique absolue γ, mais

---

[1] La formule plus exacte donnerait $\left[1 - \frac{i^2}{(v+i)^2}\right] p dv = M u du$. Le terme négligé $\frac{i^2}{(v+i)^2}$ est donc très petit.

leur rapport en est indépendant, et l'on a

$$\frac{C}{c} = \frac{1 + \frac{5}{3}a + b}{1 + a + b} = 1 + \frac{2a}{3(1 + a + b)}.$$

Ce résultat montre que, pour nous, le rapport $\frac{C}{c}$ n'est pas le même pour tous les gaz parfaits. Car, si l'on peut admettre que a soit invariable, b ne l'est certainement pas et l'énergie de rotation doit croître, en général, avec la complexité de la molécule. Or, lorsque b augmente, $\frac{C}{c}$ diminue. Donc ce rapport doit être plus petit pour les gaz dont la molécule est triatomique, tétratromique, comme CO^2, SO^2, AzH^3, ..., que pour les gaz dont la molécule est simplement diatomique, comme H^2, Az^2, O^2, HCl, ...

Au lieu du rapport par quotient des deux chaleurs spécifiques vulgaires, prenons leur rapport par différence. Nous trouverons

$$C - c = \tfrac{2}{3}a\gamma.$$

Ce rapport est indépendant de b, et si on le divise par γ, l'expression

$$\frac{C - c}{\gamma} = \frac{2}{3}a$$

est une même constante pour tous les gaz parfaits, si d'ailleurs a conserve une valeur fixe.

Nous avons des raisons étrangères à ce travail qui nous portent à regarder la valeur de a comme fixe et égale à 2. Pour le moment, nous nous bornerons à présenter ce résultat comme une hypothèse, et nous ferons observer que la *loi d'Avogadro et d'Ampère* en est une conséquence. Car, si dans la formule

$$pv = \tfrac{2}{3}\mathrm{N}a\mathrm{T},$$

p, v, T et a sont constants, N l'est aussi. Réciproquement, celui qui admet la loi d'Avogadro, doit admettre la constance de a.

Calculs numériques dans l'hypothèse $a = 2$. — Dans ces calculs, nous emploierons les lois de première approximation. Pour appliquer les formules plus exactes, il faudrait connaître la valeur du paramètre i, et nous l'ignorons.

On a d'abord

$$\frac{C - c}{\gamma} = \frac{4}{3};$$

puis

$$\frac{C}{c} = 1 + \frac{4}{3(3+b)}$$

et pour $b = 0$, la valeur maximum de ce rapport est

$$\frac{C}{c} = \frac{13}{9} = 1,444\ldots.$$

Calcul de γ. — Partant de la relation

$$pv = \tfrac{1}{3}Mu^2 = \tfrac{1}{3}Maw^2 = \tfrac{4}{3}q,$$

on obtient, par différentiation,

$$p\,dv + v\,dp = \tfrac{4}{3}dq,$$

d'où, à pression constante et pour $Mg = 1^{kg}$,

$$p\frac{dv}{dT} = \frac{4}{3}\frac{dq}{dT} = \frac{4}{3}\gamma;$$

or, en appelant α le coefficient de dilatation à T degrés, on sait que

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\frac{dv}{dT}.$$

Par suite

$$\frac{dv}{dT} = v_0\alpha$$

et l'on trouve finalement

$$\gamma = \tfrac{3}{4}pv_0\alpha.$$

Cette formule donne la valeur de γ en kilogrammètres, si la pression p est exprimée en kilogrammes et le volume spécifique v_0 en mètres cubes. Pour obtenir la valeur de γ

en calories, il faudra diviser par $E = 426^{kgm}$, et la formule deviendra

$$\gamma = \frac{3p}{4E} v_0 \alpha.$$

Lorsque l'on compare les gaz à la même pression p, les chaleurs spécifiques absolues sont proportionnelles au produit $v_0 \alpha$, ou au rapport $\frac{\alpha}{\pi}$, π étant le poids d'un mètre cube de gaz à 0°.

Soit $p = 10333^{kg}$; alors $\frac{3p}{4E} = 18,1919$. Prenons pour α et π les valeurs déterminées par Regnault, et nous pourrons dresser le Tableau suivant :

	α.	π.	γ.
H^2........	0,003661	0,08958	0,743475
Az^2.......	0,003670	1,256	0,053156
CO^2.......	0,003710	1,9774	0,034131

Calcul de b. — La formule $\frac{C}{c} = 1 + \frac{4}{3(3+b)}$ donne, en posant $\frac{C}{c} = m$,

$$b = \frac{13 - 9m}{3(m-1)}$$

et, en employant les valeurs de m déterminées par M. Cazin, on trouve :

Pour l'hydrogène et l'azote... $b = \frac{31}{123}$ pour $m = 1,410$

Et, pour l'acide carbonique... $b = \frac{1381}{873}$ pour $m = 1,291$

Calcul de C. — De la formule $C = \gamma(1 + \frac{5}{3}a + b)$, on tire pour $a = 2$ et $b = \frac{13 - 9m}{3(m-1)}$.

$$C = \frac{\gamma}{3} \frac{4m}{m-1},$$

et, en utilisant les valeurs de γ et de m indiquées ci-

dessus, on trouve

$$C = 3{,}40910 \ldots\ldots\ldots \quad \text{pour} \quad H^2$$
$$C = 0{,}24374 \ldots\ldots\ldots \quad \text{pour} \quad Az^2$$
$$C = 0{,}20190 \ldots\ldots\ldots \quad \text{pour} \quad CO^2$$

Or les expériences de Regnault lui ont donné, pour l'hydrogène et l'azote, les deux valeurs 3,4090 et 0,24380, presque identiques à celles que nous avons calculées. Pour l'acide carbonique, il a trouvé les nombres suivants :

De -30° à $+10^\circ$......	$C = 0{,}18427$
De $+10$ à $+100$......	$C = 0{,}20246$
De $+10$ à $+200$......	$C = 0{,}21692$

Or nos calculs se rapportent à la température 0°. Donc notre valeur 0,20190 concorde encore avec l'expérience.

Calcul de c. — On a $c = \gamma(1 + a + b) = \gamma \dfrac{4}{3(m-1)}$, d'où

Pour H^2........	$c = 2{,}41780$
Az^2.......	$c = 0{,}17286$
CO^2.......	$c = 0{,}15639$

Nous pouvons vérifier les valeurs calculées de γ, C et c, en les portant dans la formule

$$\frac{C - c}{\gamma} = \frac{4}{3} = 1{,}33333.$$

Cette vérification donne :

Pour H^2....................	1,333334
Pour Az^2....................	1,3334..
Pour CO^2....................	1,3332..

Tous ces résultats numériques nous paraissent une confirmation remarquable de nos formules et de notre théorie, qui permet ainsi de calculer les trois chaleurs spécifiques des gaz, sans recourir à aucune mesure calorimétrique directe.

ARTICLE VII.

LOI DES CHALEURS SPÉCIFIQUES.

Le produit de la chaleur spécifique absolue par le poids moléculaire est constant pour tous les corps simples ou composés.

L'énoncé de cette loi découle immédiatement des définitions posées au début de ce Mémoire. Nous avons en effet, par définition,

$$q = \frac{1}{2} M w^2, \qquad \text{et} \qquad T = \frac{1}{2} m w^2;$$

d'où

$$\frac{q}{T} = \frac{M}{m} = \frac{\Pi}{\pi},$$

en désignant par Π et π les poids de la masse M et de la molécule m.

D'autre part, si l'on suppose $M = 1^{kg}$, et si T augmente de 1°, par définition encore q augmente de γ, et l'on a

$$\frac{q+\gamma}{T+1^\circ} = \frac{1^{kg}}{\pi} = \frac{q}{T} = \frac{\gamma}{1^\circ},$$

d'où

$$\gamma\pi = 1^{kg} \times 1^\circ, \qquad \text{ou} \qquad \gamma\pi = \text{const.},$$

pour rendre la formule indépendante du choix des unités. Ce produit constant $\gamma\pi$ est *la chaleur spécifique moléculaire absolue.*

Comme notre démonstration est indépendante de l'état des corps, la loi exprimée par la formule

$$\gamma\pi = \text{const.}$$

convient également aux solides, aux liquides et aux gaz.

Vérifions-la d'abord pour les gaz, dont nous avons déterminé la chaleur spécifique γ, et prenons, pour unité de poids moléculaire, le poids atomique de l'hydrogène. Nous obtenons ainsi le Tableau suivant :

	π.	γ.	$\gamma\pi$.
H^2...........	2	0,743475	1,486950
Az^2..........	28	0,053156	1,488368
CO^2..........	44	0,034131	1,501764

La constance annoncée du produit $\gamma\pi$ ne se réalise pas exactement, et c'était à prévoir, puisque la valeur de γ a été calculée au moyen des formules de première approximation. En employant les formules plus exactes de l'Article III, nous aurions trouvé

$$\gamma = \frac{3pv_0}{4T_0\left(1+\frac{i}{v_0}\right)},$$

et cette formule diffère très peu de celle qui nous a servi plus haut. Nous adopterons donc, dans les calculs à venir, la valeur de $\gamma\pi$ trouvée pour l'hydrogène, qui nous paraît suffisamment exacte; et les chaleurs spécifiques absolues des autres corps nous seront fournies par l'égalité

$$\gamma = \frac{1,48695}{\pi}.$$

Nous ne pouvons vérifier la loi énoncée pour les liquides et les solides, parce que nous ne connaissons pas leurs chaleurs spécifiques absolues; mais nous pouvons expliquer en quoi la loi de Dulong et Petit est défectueuse.

Reprenons l'équation générale relative à la chaleur absorbée,

$$dQ = M(udu + wdw + \omega d\omega) + pdv,$$

que nous avons appliquée aux gaz et qui convient également aux solides et aux liquides. En désignant encore par a et b les rapports $\frac{u^2}{w^2}$ et $\frac{\omega^2}{w^2}$ supposés constants pour un même corps, l'équation prendra successivement les

formes suivantes :

$$dQ = M w dw (1 + a + b) + p dv,$$

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{M}{m}(1 + a + b) + p \frac{dv}{dT},$$

$$C = \gamma (1 + a + b) + \frac{p v_0 \alpha}{E},$$

$$C = \gamma + \gamma (a + b) + \frac{p v_0 \alpha}{E}.$$

Ainsi la chaleur spécifique vulgaire se compose de trois parties :

1° La chaleur spécifique absolue;

2° Le travail résultant des mouvements de translation et de rotation des molécules, ou le *travail interne de disgrégation,* qui prépare les changements d'état, vaporisation pour les liquides et fusion pour les solides;

3° Le travail de dilatation.

Le mouvement de translation se réduit aux déplacements des centres de gravité des molécules, purement oscillatoires dans les solides; et nous admettrons ici, comme pour les gaz, que le rapport $\frac{u^2}{w^2} = a$ est toujours égal à 2.

En conséquence, l'équation devient, après multiplication de ses deux membres par le poids moléculaire,

$$C\pi = 3\gamma\pi + b\gamma\pi + \frac{p v_0 \alpha \pi}{E}.$$

Pour les corps dont la molécule se confond avec l'atome, le premier membre représente le produit de la chaleur spécifique ordinaire par le poids atomique, et c'est ce produit qui doit être constant, d'après la loi de Dulong et Petit.

Examinons le second membre. Son premier terme a une valeur fixe 4,46; mais le second, $b\gamma\pi$, est variable avec b et le troisième est encore plus sujet à variation.

Donc le produit $C\pi$ ne peut pas être constant. D'après Regnault, il oscille, pour les corps simples solides, de 5,87 (aluminium) à 6,87 (iode). L'ensemble des deux derniers termes de l'équation ci-dessus varie donc de 1,41 à 2,41; et la loi de Dulong et Petit semble se vérifier à peu près, pour les corps simples solides, parce que le premier terme fixe 4,46 a une valeur prédominante.

Quant aux corps composés, les valeurs de b croissent avec la complexité de la molécule, et, pour trouver une espèce de constance dans le produit $C\pi$, il faut envisager seulement les composés de même nature chimique, pour lesquels b a sensiblement la même valeur.

Revenons aux gaz et reportons-nous à la formule

$$C - c = \frac{2}{3} a\gamma;$$

d'où

$$(C - c)\pi = \frac{2}{3} a\gamma\pi.$$

Le produit $(C - c)\pi$ est constant, comme l'ont admis Clausius et les autres partisans des théories cinétiques; mais il n'en résulte pas du tout que $C\pi$ et $c\pi$ le soient, puisque C et c contiennent le paramètre variable b qui disparaît seulement de leur différence.

Toutefois, comme ce paramètre est sensiblement le même pour l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, il s'ensuit que le produit

$$C\pi = \gamma\pi\left(1 + \frac{5}{3} a + b\right)$$

est aussi à peu près identique pour ces trois gaz; et en prenant pour π, non le poids atomique, comme a fait Regnault, mais le poids moléculaire, qui est double du premier, on trouve que ces gaz donnent le même produit que les corps simples solides.

ARTICLE VIII.

CONFIRMATION DE LA THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ PAR L'EXPÉRIENCE.

Toute explication synthétique des phénomènes naturels a nécessairement pour point de départ une hypothèse; et cette hypothèse, pour être admise dans la Science, comme l'expression de la réalité, doit subir victorieusement trois sortes d'épreuves :

1° A son origine, elle doit rendre raison de la série des phénomènes auxquels on l'applique. C'est une condition requise, mais qui ne suffit pas à lui donner grand crédit. Comme il s'agit de faits connus et qu'elle a été conçue précisément en vue de les expliquer, il n'est pas étonnant qu'on retrouve dans la conception théorique ce que l'imagination de l'inventeur y a placé, c'est-à-dire une cause capable d'expliquer tels ou tels effets.

2° Un motif d'adhésion, plus efficace en faveur d'une hypothèse, est que des faits nouveaux, découverts depuis son origine, y trouvent leur naturelle interprétation.

3° La troisième épreuve, la plus décisive, consiste à déduire par le raisonnement les conséquences renfermées dans l'hypothèse et à les vérifier par l'expérience. Alors l'hypothèse devient une source de découvertes et atteint par là son plus haut degré de probabilité.

Eh bien, la théorie cinétique des gaz a traversé heureusement ces trois phases de son développement. Je ne m'arrêterai pas à en tracer l'historique. Mon dessein, dans cet Article, est uniquement de faire connaître plusieurs petits appareils que j'ai imaginés dans le but de confirmer de plus en plus les théories dynamiques sur lesquelles repose ma conception de la synthèse des forces physiques.

Dans le radiomètre ordinaire de Crookes, le moulinet est formé de quatre ailettes verticales, recouvertes de

noir de fumée sur une de leurs faces, et le sens de la rotation est tel que la face enfumée des ailettes est toujours repoussée par les rayons lumineux qui viennent la frapper. Or voici une modification de l'instrument qui se déduit sans peine de la théorie cinétique des gaz.

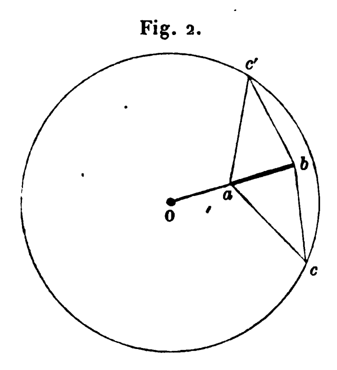
Supprimons le noir de fumée, les ailettes verticales deviendront insensibles à l'action motrice des rayons de chaleur lumineuse, parce que leurs deux faces seront également échauffées. Mais inclinons ces ailettes à faces identiques de 45° sur l'horizon et établissons une différence de température entre l'hémisphère supérieur et l'hémisphère inférieur de la boule de verre. Alors, si le premier est le plus chaud, les molécules gazeuses qui frapperont les ailettes de haut en bas posséderont une vitesse plus grande que les molécules réfléchies de bas en haut, et le moulinet devra tourner dans le sens opposé à l'inclinaison des ailettes. Il devrait tourner en sens contraire, si l'hémisphère inférieur était le plus chaud. Évidemment, au lieu d'échauffer, on pourrait refroidir un des hémisphères, pour obtenir la différence de température. Pour vérifier ces conséquences, j'ai fait construire, par la maison Alvergniat, l'instrument décrit, et la chaleur de la main suffit pour obtenir les résultats indiqués.

Mais voici un appareil plus simple, où la confirmation de la théorie me paraît encore plus nette et plus décisive. Le moulinet est remplacé par une seule ailette, verticale et à faces identiques. Dans la boule de verre existe le vide radiométrique, c'est-à-dire un vide tel que la longueur moyenne du chemin libre soit comparable aux dimensions de l'instrument.

Soit O (*fig.* 2) l'équateur de la boule, *ab* la section de l'ailette par ce plan, et *c*, *c'* deux points de la circonférence équatoriale symétriques par rapport à *ab*. Si le point *c* est plus chaud que le point *c'*, les molécules gazeuses réfléchies dans l'angle *acb* auront une vitesse plus grande que

les molécules réfléchies dans l'angle $ac'b$, et l'ailette ab recevra une impulsion qui tendra à l'éloigner du point c.

Fig. 2.



Au lieu de considérer deux points seulement, considérons deux calottes de la boule placées symétriquement par rapport au plan de l'ailette et inégalement échauffées, l'influence répulsive sera multipliée, et nous verrons l'ailette fuir la région la plus chaude de la boule et se diriger à l'opposé. Si, au lieu d'échauffer, on refroidit une portion de la boule, l'ailette se dirige vers les points les plus froids, qui semblent l'attirer.

Cet appareil, bien construit, est très sensible et l'on pourrait, à bon droit, l'appeler *girouette de chaleur,* car il prend très vite une direction fixe qui indique d'où souffle le froid ou le chaud et fait connaître, quant à sa direction, la résultante de tous les flux de chaleur qui lui arrivent, excepté dans le cas où cette résultante est nulle. Car évidemment, alors, la position d'équilibre est indifférente.

Afin de mieux faire ressortir la valeur de cette expérience, pour confirmer la théorie cinétique des gaz, j'ai fait construire deux autres appareils extérieurement semblables au précédent; mais, dans l'un d'eux, l'air est à la pression ordinaire et, dans l'autre, le vide est ultra-radiométrique, poussé à l'extrême limite. Dans le premier, l'échauffement d'une portion de la boule attire l'ailette, au lieu de la repousser, et le refroidissement l'attire de

même façon. Ces effets tiennent aux courants gazeux qui se produisent dans la boule et supposent le principe de la transmission des pressions en tous sens. Dans le second, les molécules sont devenues si rares que la force impulsive est insensible.

Les trois instruments réunis prouvent, premièrement, que les mouvements réalisés tiennent à la présence de l'air dans la boule, puisqu'une raréfaction trop grande les fait disparaître; et, secondement, qu'ils dépendent de l'agitation des molécules gazeuses, puisque, si elles agissaient à l'état statique et à distance, leur action devrait croître ou décroître régulièrement avec leur nombre, sans passer par un maximum. Or l'effet produit par la chaleur, à la pression normale, va d'abord en diminuant, à mesure que l'air se raréfie, puis change de sens pour un certain degré de vide. La répulsion succède alors à l'attraction et la force répulsive croît jusqu'à un maximum, pour décroître ensuite jusqu'à zéro, à mesure que le vide devient plus parfait. Tous ces résultats s'expliquent avec la théorie cinétique des gaz et paraissent inexplicables sans elle.

SUR LA DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ DUE AUX ACIDES FIXES ET VOLATILS DU VIN;

PAR M. J.-A. MULLER.

Le titrage précis de l'acidité d'un vin présente un grand intérêt, tant au point de vue du titre correspondant aux acides fixes qu'à celui dû aux acides volatils. En effet, les dosages du bitartrate de potassium, de l'acide tartrique et de l'acide succinique étant effectués, le titre correspondant aux acides fixes permet d'évaluer la quantité des autres acides, tel que l'acide malique, ou des sels acides que le vin analysé contient encore. D'un autre côté, le titre des acides volatils indique, jusqu'à un certain point, si le vin

examiné est sain ou malade ; car on sait que les vins amers, tournés et piqués renferment une quantité d'acides volatils plus grande qu'à l'état normal, et la maladie de l'acescence des vins est fréquente, surtout en Algérie.

Pour doser l'acidité totale d'un vin, on en neutralise ordinairement 10^{cc} à l'aide d'une liqueur alcaline (potasse, chaux, baryte), en se servant de phénolphtaléine comme indicateur. Le nombre ainsi obtenu, exprimé en acide sulfurique, représente la somme de l'acidité due aux acides fixes et volatils, ces derniers comprenant du reste l'acide acétique et des traces d'homologues supérieurs, ainsi que l'acide carbonique, si l'on n'a pas eu soin de l'éliminer d'abord. Ce titrage ne comporte d'ailleurs aucune difficulté, car il s'effectue rapidement et la fin de la réaction est facile à saisir, même pour les vins naturels riches en couleur. Mais il n'en est plus de même quand on se propose de déterminer séparément l'acidité due aux acides fixes et celle qui provient des acides volatils. Dans ce dernier cas, on adopte généralement la méthode suivante : une certaine quantité de vin est neutralisée par la potasse, puis portée à l'ébullition pour en éliminer l'alcool ; le résidu, après addition d'un excès d'acide phosphorique, est introduit dans une cornue et le mélange est distillé presqu'à sec ; dans le liquide distillé, on titre les acides volatils. Or, cette distillation doit être conduite avec lenteur, car généralement les vins moussent, surtout les vins blancs riches en glycérine ; de plus, il est impossible, à la pression ordinaire, de pousser l'évaporation à siccité, sans altérer le résidu. Aussi faut-il, comme l'a déjà indiqué M. Pasteur [1], ajouter de l'eau pure à ce résidu avant qu'il soit sec, puis distiller de nouveau ; cette dernière opération doit même être reprise encore une ou deux fois.

Voici quelques expériences comparatives, que j'ai faites

---

[1] *Études sur le vin*, p. 49.

pour déterminer les quantités d'acides volatils qui passent ainsi successivement à la distillation en opérant soit sur le vin tel quel ou bien additionné de 5^{cc} d'une solution d'acides gras volatils (¹), soit sur les mêmes mélanges après élimination de l'alcool et addition d'acide phosphorique au résidu, comme il a été dit plus haut. Ces expériences sont faites sur 10^{cc} de vin privé d'acide carbonique, et les titres sont exprimés en centimètres cubes de liqueur de baryte dont 1^{cc} correspond à $0^{gr},01\ SO^4H^2$ (²). Les essais nos 4 et 5 se rapportent aux mélanges contenant de l'acide phosphorique.

Nature du liquide soumis à la distillation.	Titres du liquide distillé. 1re distill.	2e distill.	3e distill.	4e distill.
1. Vin rouge................	0,56	0,13	0,05	»
2. Même vin additionné de 5^{cc} d'acides volatils.........	7,28	0,71	0,14	0,10
3. Vin blanc................	0,37	0,04	0,02	»
4. Vin rouge n° 1...........	0,54	0,11	»	»
5. Mélange n° 2.............	7,15	0,81	0,13	»

Ces expériences montrent d'abord qu'il faut trois ou même quatre distillations successives pour éliminer la totalité des acides volatils, quand la proportion de ces derniers est relativement considérable, et ensuite que l'addition d'acide phosphorique est inutile, du moins dans certains cas. Le tartrate acide de potassium, que renferment

(¹) Cette solution était ainsi composée :

Acide acétique..................	90,0
» butyrique normal.	2,5
» isovalérique..............	2,5
» caproïque normal.........	5,0
	100,0

5^{cc} de cette solution titraient $7^{cc},44$ à ma liqueur de baryte; ce titre correspond à $0^{gr},0744\ SO^4H^2$.

(²) La liqueur de baryte dont je me servais n'avait pas exactement ce titre, mais les nombres trouvés directement ont été réduits, par le calcul, à ceux qu'on aurait obtenus avec une liqueur au centième. Ces calculs de réduction se font très rapidement à l'aide de la règle logarithmique à tiroir.

en excès tous les vins jeunes, suffit, en effet, pour expulser les acides organiques volatils de tous les sels pouvant se rencontrer dans les vins. Je me suis du reste assuré qu'une molécule de bitartrate de potassium expulse rigoureusement une molécule d'acide acétique, quand on évapore à sec une solution renfermant des poids équivalents de tartre et d'acétate de soude. Seulement l'élimination n'est pas totale après la première évaporation : il faut reprendre le résidu par l'eau et évaporer à nouveau, puis recommencer encore une fois le même traitement. La quantité d'acide acétique qui reste dans le résidu, après la première évaporation, ne représente d'ailleurs que les 5 ou 7 pour 100 de la quantité totale; cette fraction s'y trouve évidemment à l'état d'acétates acides : l'addition d'eau et l'évaporation subséquente de la solution ont pour effet de dissocier ces acétates acides et d'entraîner l'acide acétique avec la vapeur d'eau.

C'est en me basant sur ces expériences, que je propose de modifier le titrage de l'acidité des vins dans le sens que je vais indiquer.

On prend d'abord le titre acide total, sur 10^{cc}, à l'aide d'une liqueur de baryte dont 1^{cc} correspond à $0^{gr},01$ environ d'acide sulfurique, et en se servant de phénolphtaléine comme indicateur (¹) : on obtient ainsi le titre des acides fixes et volatils, y compris l'acide carbonique. 10^{cc} de vin sont ensuite mis dans un petit ballon de 100^{cc} dont on fait communiquer le col avec une trompe à eau; on fait le vide, qui est maintenu pendant dix minutes environ, en ayant soin, vers la fin, d'agiter vivement le liquide pour faciliter l'expulsion des dernières fractions de gaz dissous.

En opérant à une température de 18° à 20°, l'acide carbonique est ainsi complètement expulsé, ou, du moins,

(¹) Dans tous mes titrages, je prends $0^{cc},25$ d'une solution alcoolique de phénolphtaléine à 5^{gr} par litre.

il n'en reste que des traces, ainsi que je m'en suis assuré. D'ailleurs, pendant l'ébullition du vin dans le vide partiel que donne une trompe à eau à cette température, il ne s'évapore pas d'acides volatils de la série grasse, comme le démontrent les essais suivants :

Liquides soumis à l'ébullition dans le vide, à 18° de température.	Titres avant l'ébullition.	Titres après l'ébullition.
5^{cc} de la solution d'acides volatils + 5^{cc} d'eau + $1^{cc},2$ d'alcool.....	^{cc} 7,44	^{cc} 7,43
Vin normal.....................	»	4,58
Vin normal, privé de CO^2, + 5^{cc} d'acides volatils...............	12,02	12,00

Après avoir fait le titre acidimétrique du vin privé d'acide carbonique, il ne reste plus qu'à déterminer l'acidité due aux acides fixes et leurs sels acides. A cet effet, j'évapore 10^{cc} de vin normal dans une capsule en porcelaine, à fond rond, d'environ 12^{cm} de diamètre; l'évaporation se fait à feu nu, sur une petite flamme d'un bec Bunsen ou d'une lampe à alcool : on tient la capsule par le bec, on communique au liquide un mouvement giratoire et l'on souffle de temps en temps à sa surface, pour éliminer les vapeurs. L'évaporation ne dure ainsi que quelques minutes; quand elle est achevée, on sèche encore le résidu pendant deux ou trois minutes, en ayant soin de ne jamais élever la température de la capsule à un degré tel que la main ne puisse plus en supporter la chaleur. Avec un vin rouge, le résidu est alors d'un beau rouge; s'il était brun en certains points, ce serait un indice que la température a été poussée trop loin et l'essai serait à recommencer. Cet accident n'arrive, du reste, que très rarement, si l'on surveille bien l'évaporation du liquide et le séchage du résidu. Après cette première dessiccation, le résidu, encore un peu pâteux, mais ne coulant plus, est additionné d'environ 5^{cc} d'eau et la solution est de nouveau évaporée; ce dernier traitement est repris. Enfin, la masse est dissoute

dans de l'eau pure et l'on en fait le titre acidimétrique.

La différence entre le titre acidimétrique total et celui obtenu après ébullition du vin dans le vide est due uniquement à l'acide carbonique ; la différence entre le second et le troisième titre correspond aux acides gras volatils, le dernier titre étant dû aux acides fixes et leurs sels acides Mais, pour que les résultats ainsi obtenus soient exacts, il est nécessaire que ce titre soit notablement supérieur à celui des acides volatils : s'il en était autrement, l'on ajouterait au vin, avant l'évaporation, un volume déterminé d'une solution titrée d'acide tartrique ou de bitartrate de potassium.

Conduites comme il vient d'être dit, les opérations nécessaires à la détermination des acides fixes et volatils sont encore assez longues. J'ai cherché à les simplifier, sans pour cela diminuer notablement la précision des résultats.

Au lieu de chasser l'acide carbonique dissous dans le vin par ébullition de ce liquide dans le vide, on peut se contenter de le chauffer, à deux reprises différentes, jusqu'à commencement d'ébullition, en ayant soin, après chaque ébullition, de souffler dans la capsule pour éliminer les vapeurs surnageant le liquide. D'autre part, on peut titrer directement le résidu acide laissé par l'évaporation du vin. Mais, dans ce cas, les titres trouvés doivent être corrigés. En effet, pendant le chauffage du vin jusqu'à commencement d'ébullition, une fraction des acides gras volatils est entraînée avec les vapeurs d'eau et d'alcool ; d'un autre côté, le résidu sec laissé par l'évaporation renferme encore une petite quantité d'acides volatils, à l'état de sels acides, comme je l'ai déjà dit.

Pour trouver la grandeur des termes correctifs dont il faut alors augmenter ou diminuer les titres trouvés, j'ai composé différents mélanges de vin et de la solution d'acides gras volatils dont la composition a été donnée plus haut; puis j'ai déterminé, pour chacun de ces mélanges, la quantité d'acides volatils qui se perd pendant le chauf-

fage et celle qui reste après l'évaporation à sec, en opérant toujours, autant que possible, dans les mêmes conditions.

Voici les résultats de ces expériences, qui se rapportent à un vin laissant $21^{gr},48$ de résidu sec par litre :

Vin normal.	Solution d'ac. volatils.	Titres après ébullition.	Titres réels.	Différences.	Titres après évaporation.	Titres réels.	Différences.
cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
10	+ 0	4,64	4,70	0,06	3,77	3,68	0,09
10	1	6,05	6,19	0,14	3,89	»	0,21
10	2	7,41	7,68	0,27	3,99	»	0,31
10	3	8,79	9,16	0,37	4,11	»	0,43
10	4	10,20	10,65	0,45	4,21	»	0,53
10	5	11,60	12,14	0,54	4,30	»	0,62

Il résulte des nombres consignés sur ce Tableau que, pour chaque centimètre cube de titres d'acides volatils, il se perd, en moyenne, pendant l'ébullition destinée à éliminer l'acide carbonique, un titre correspondant à $0^{cc},063$ de liqueur de baryte, et qu'il reste dans le résidu fixe, après une seule évaporation, une quantité d'acides volatils représentée par $0^{cc},080$ de titre barytique.

Soient donc T et t les titres trouvés correspondant respectivement à la somme des acides fixes et volatils et aux acides fixes, θ le titre des acides volatils réellement contenus dans le mélange, c la somme des nombres 0,063 et 0,080, on aura

$$\theta = (T - t)(1 + c + c^2 + \ldots),$$

ou bien, puisque c est inférieur à l'unité,

$$\theta = \frac{T - t}{1 - c} = 1,167(T - t).$$

Le titre des acides fixes sera d'ailleurs égal à $t - 0,08\,\theta$.

J'ai fait un grand nombre de titrages, tant sur des vins rouges que sur des vins blancs, en suivant cette dernière méthode, et j'ai toujours obtenu des nombres bien concor-

dants. Je ne citerai ici, comme exemple, que les essais faits sur un vin rouge relativement assez coloré :

Nature du mélange.	Titres trouvés des acides fixes et volatils. T.	Titres trouvés des acides fixes. t.	Titres réels des acides fixes. $t - 0{,}08\theta$.	Titres réels des acides volatils. θ.
	cc	cc	cc	cc
Vin normal..............	3,70 3,73	3,09 3,06	3,015	0,747
Le même, étendu de son volume d'eau...........	1,83 1,82	1,51 1,48	1,463	0,385
Le même, étendu de deux volumes d'eau..........	1,23 »	1,03 1,00	0,995	0,252

Comme on le voit, les nombres relatifs aux acides fixes et volatils du vin étendu de un ou de deux volumes d'eau sont sensiblement égaux à la moitié ou au tiers de ceux obtenus avec le vin normal : ce qui doit être. D'ailleurs, ces titrages se font rapidement, car les déterminations des nombres T et *t* ne demandent environ qu'une quinzaine de minutes.

DÉTERMINATION DE QUELQUES CONSTANTES PHYSIQUES DU FLUOR;

PAR M. HENRI MOISSAN.

Les appareils qui nous ont servi à la détermination des constantes physiques du fluor étant construits entièrement en platine, nous avons dû tout d'abord déterminer dans quelles conditions de température l'attaque du platine pouvait se produire. Lorsque le fluor est bien exempt d'acide fluorhydrique, le platine, sous forme de fils ou de lames, ne s'attaque pas à la température de 100°. Un fil de platine contourné sur lui-même et pesant 1gr,022 n'a pas augmenté ni diminué de poids après lavage à l'eau

distillée et calcination, lorsqu'il a été laissé pendant 25 minutes dans une atmosphère de fluor maintenue à 100°. Pour que la combinaison se forme avec netteté, la température (prise avec un thermomètre à air comprimé) doit être supérieure à 400°. Au rouge sombre, c'est-à-dire aux environs de 600°, elle se produit rapidement.

Si le platine se trouve en présence d'un mélange gazeux de fluor et d'acide fluorhydrique, l'attaque se fait avec plus de facilité. Il en est de même lorsque le platine reste au contact d'acide fluorhydrique liquide saturé de fluor, comme dans nos appareils à électrolyse; dans ce cas, la tige de platine qui sert d'électrode positive est très rapidement corrodée, même à une température voisine de 0°.

Il nous était donc possible, d'après ces expériences, de manier et de conserver le gaz fluor dans des appareils de platine.

DENSITÉ DU FLUOR.

Pour prendre la densité du fluor, nous avions essayé, dans une première série de recherches, d'employer des vases de verre dorés ou platinés à l'intérieur; mais les différents essais tentés dans cette voie ne nous ont pas fourni de bons résultats. Nous avons fait façonner ensuite de petits flacons en platine aussi légers que possible. Ces appareils étaient analogues à ceux que M. Berthelot a employés pour la détermination des chaleurs spécifiques des liquides [1] et leur forme rappelait celle de l'appareil à densité de Chancel [2].

Ce flacon cylindrique en platine (*fig.* 1) portait à la partie supérieure un petit ajutage β qui le faisait communiquer directement avec l'air extérieur. L'appareil était fermé par un bouchon légèrement conique, portant une petite ouverture qui correspond à la tubulure latérale β.

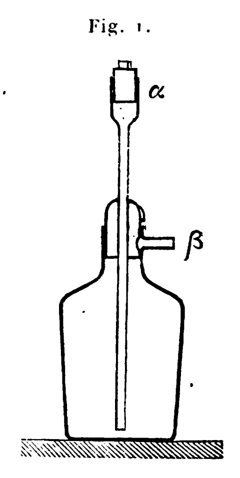
---

(1) BERTHELOT, *Appareil pour mesurer la chaleur spécifique des liquides* (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XII, p. 559).

(2) CHANCEL, *Détermination de la densité des gaz* (*Comptes rendus,* t. XCIV, p. 626).

Par un simple mouvement de rotation du bouchon, il est donc facile de faire communiquer le gaz du flacon avec l'atmosphère. Enfin un petit tube, soudé au bouchon et le traversant, plonge jusqu'au fond de l'appareil et est

Fig. 1.



fermé à sa partie supérieure par un cylindre de platine mobile. Le bouchon de platine, qui tourne sur lui-même et qui forme robinet, ainsi que le petit bouchon supérieur, ont été ajustés et polis avec beaucoup de soin.

Lorsque les surfaces ont été suffisamment polies, on peut conserver le gaz dans cet appareil pendant quelques instants sans qu'il y ait de perte notable; mais le plus souvent nous préférions laisser entre le bouchon et le goulot du flacon une petite quantité du colcothar qui a servi à donner le dernier poli et qui empêche la diffusion du gaz. Nous nous sommes assuré que l'appareil bien disposé pouvait, dans ces conditions, supporter un vide partiel de 30^{cm} d'eau pendant un temps très long.

Après chaque expérience, il était indispensable de remettre le flacon sur un tour et de polir à nouveau les surfaces des bouchons.

Ce petit appareil contient environ 100^{cc} et son poids est

voisin de 70^{gr}. On voit donc qu'il nous était facile, dans ces conditions, d'obtenir des pesées très exactes.

Le principe de l'expérience était très simple. Il suffisait, pour déterminer la densité dans les conditions données de température et de pression, de peser le flacon plein d'air, de le peser plein de fluor, puis de connaître le volume exact du fluor. Comme il était impossible d'emplir notre appareil de mercure, puisque le fluor attaque de suite ce métal, nous ne pouvions songer qu'à un déplacement gazeux.

Pour déterminer directement la densité du fluor, nous avons empli notre flacon à densité de gaz azote, puis nous avons chassé cet azote par déplacement, au moyen d'un courant de fluor pur. On a pris le poids du flacon et aussitôt il a été retourné sur l'eau en le maintenant vertical. La décomposition de l'eau se produit de suite : il se forme de l'acide fluorhydrique et il se dégage de l'oxygène

$$Fl + HO = HFl + O.$$

Le gaz est recueilli avec soin; on absorbe l'oxygène par le pyrogallate de potasse et le volume d'azote restant est celui que le fluor n'a pas pu déplacer. On diminue alors le volume du flacon du nombre de centimètres cubes correspondant à cet azote.

Avec les chiffres ainsi obtenus, il est facile de calculer la densité du fluor.

Voici comment l'expérience était conduite. A la suite de l'appareil à fluor pur que nous avons décrit dans un Mémoire précédent était vissé un tube assez long en platine flexible, tube bifurqué à deux voies, dont l'une était mise en communication avec un appareil à azote pur et sec, et dont l'autre se terminait par un ajutage bien poli pouvant entrer, à frottement doux, dans l'entonnoir supérieur α du petit flacon à densité. Des écrous, semblables à ceux que nous avons décrits à propos de la préparation du fluor, permettaient de réunir ces différentes parties de l'appareil. Enfin un robinet à vis, placé sur le trajet du tube à azote, réglait la vitesse d'écoulement de ce gaz.

L'azote employé dans ces expériences était produit par le procédé de M. Berthelot [1]. Un flacon laveur, contenant une notable quantité de protochlorure de chrome, puis des tubes remplis de potasse fondue et d'acide phosphorique anhydre, permettaient d'avoir un courant abondant de gaz pur et sec.

Les appareils producteurs de fluor et d'azote étant bien réglés, deux flacons à densité en platine, semblables, sont équilibrés sur la balance au moyen d'une tare. L'un d'eux est ensuite retiré de la balance et fixé à l'extrémité de l'appareil. On le remplit d'azote pur et sec en le faisant traverser pendant quinze à vingt minutes par un courant rapide de ce gaz. Sans toucher aux robinets du flacon, on ferme l'appareil à azote et l'on fait ensuite arriver le courant de fluor. Ce gaz, ayant une densité plus grande que celle de l'azote, tombe au fond du flacon, emplit progressivement l'appareil et sort bientôt par l'ouverture β. Lorsque le silicium froid, placé auprès du petit ajutage β, s'enflamme avec facilité, on laisse passer le courant gazeux pendant cinq minutes, pour balayer l'azote autant que possible, puis l'on fait faire un demi-tour au bouchon de platine et l'on ferme α.

Au moyen d'une pince en bois, le petit appareil est placé rapidement sous une cloche et porté de suite sur le plateau de la balance. Cette dernière était placée dans la pièce même où se préparait le fluor, de façon à obtenir une uniformité de température aussi grande que possible pendant toute la durée de l'expérience.

On note l'augmentation de poids, la pression et la température.

Pour déterminer le volume occupé par le fluor, on retourne le flacon dans une capsule remplie d'eau distillée

---

(1) BERTHELOT, *Note sur la préparation de l'azote à froid, au moyen de l'air atmosphérique* (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 643).

et l'on ouvre le bouchon α. Le fluor décomposant l'eau instantanément, il se fait de l'acide fluorhydrique qui entre de suite en solution, et il reste de l'oxygène mélangé de la petite quantité d'azote qui n'a pas été déplacée par le courant de fluor. Le volume restant est recueilli, mesuré, analysé par le pyrogallate de potasse et ramené par le calcul à la température de la balance. On détermine ainsi le volume de l'azote et, par différence, connaissant la capacité du flacon, le volume réel du fluor.

Le volume intérieur du flacon a été obtenu en pesant le flacon d'abord vide, puis plein d'eau distillée à la température de 0°.

Dans notre première expérience, nous avons obtenu les chiffres suivants :

Flacon de platine vide. Différence de poids..	1,780
Flacon de platine plein de fluor. »	1,756
Augmentation de poids due au fluor...	0,024

$$P = 748,5 - T \text{ balance } 16°.$$

	cc
Volume du flacon de platine à 16°..........	79,95
Azote restant..............................	5,06
Volume du fluor à 16°...............	74,89

Le poids réel du fluor p' égale la différence trouvée à la pesée $0^{gr},024$, augmentée du poids d'un volume d'air égal à celui du fluor pris à la température de 16° et à la pression de $748^{m},5$.

$$p' = 0,024 + 74,89 \times 0,001293 \times \frac{748,5}{760} \times \frac{1}{1+16\alpha},$$

le coefficient de dilatation cubique du platine étant

$$0,000027$$

et celui des gaz

$$\alpha = 0,00367.$$

Nous pouvons ensuite, en représentant par x la densité cherchée, écrire l'égalité

$$p' = 74,89 \times 0,001293\, x \times \frac{748,5}{760} \times \frac{1}{1+16\alpha};$$

d'où, après résolution des calculs,

$$x = 1,264.$$

D'après cette première expérience, la densité du gaz fluor à 0° et à 760 est donc de 1,264.

Trois autres déterminations, faites par la méthode que nous venons d'exposer, nous ont fourni les chiffres 1,262, 1,265 et 1,270. Nous adopterons donc, d'après ces recherches, le chiffre moyen de 1,26.

La densité théorique du fluor, obtenue en multipliant la densité de l'hydrogène 0,06927 par l'équivalent du fluor 19 est de 1,316; elle est donc plus élevée de 0,05 que la densité expérimentale.

Nous ferons remarquer, à propos de cette différence, que, dans nos recherches antérieures sur le trifluorure de phosphore, nous avions trouvé déjà une densité un peu plus faible, ce qui pourrait peut-être laisser supposer que la détermination de l'équivalent du fluor a fourni un chiffre un peu élevé. Nous avons repris récemment cette détermination et nous avons trouvé pour équivalent du fluor 19,05, chiffre qui fournit pour densité théorique 1,314.

Nos expériences ont été faites avec une balance qui accusait aisément 0,0005 avec 70^{gr} dans chaque plateau.

De plus, le flacon de platine présente cet avantage de mettre rapidement le gaz qu'il contient en équilibre de température avec l'air contenu dans la cage de la balance. Peut-être même cet avantage compense-t-il jusqu'à un certain point la petitesse du volume gazeux employé. Avec des appareils en platine on ne peut, en effet, augmenter le volume qu'en augmentant le poids dans de grandes proportions, c'est-à-dire en diminuant la sensibilité de la balance (¹).

(¹) Nous n'avons pas donné, à notre flacon à densité, la forme sphérique qui nous eût produit le maximum de volume, parce que le travail du platine eût été, dans ce cas, très difficile. Plusieurs soudures autogènes indispensables auraient augmenté le poids de notre appareil déjà suffisamment lourd.



Des expériences comparatives, faites dans nos appareils avec différents gaz, nous ont fourni des résultats assez exacts, que nous attribuons justement à ces conditions expérimentales. Nous citerons, par exemple, l'acide carbonique, dont la densité trouvée était de 1,492, chiffre qui s'éloigne peu de 1,529, donné par Regnault.

En résumé, la densité du fluor pur a pu être déterminée : elle est de 1,26, c'est-à-dire très voisine de la densité théorique.

Couleur du fluor. — Par suite de l'ensemble de ses propriétés, le fluor se place nettement en tête de la famille naturelle : fluor, chlore, brome et iode. Comme tous les corps simples de cette famille, à l'état gazeux, sont colorés, que, de plus, l'intensité de coloration diminue graduellement de l'iode au chlore, il était important de s'assurer si le fluor présentait une couleur spéciale.

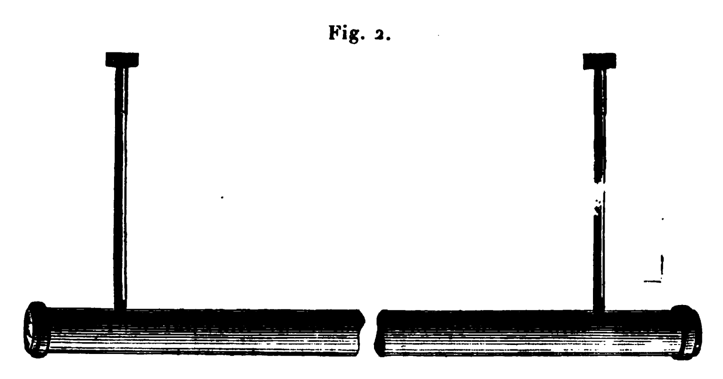
Dans nos recherches précédentes, le fluor, regardé sur un fond blanc au moment où il s'échappait de l'ajutage de platine de notre appareil à électrolyse, ne paraissait pas coloré. Cette expérience ne pouvait nous fournir qu'une indication très superficielle. Nous avons repris cette étude en nous servant de tubes de platine, soit de $0^m,50$, soit de 1^m de longueur, fermés par des plaquettes de fluorine tout à fait transparentes. Deux ajutages de platine, soudés auprès des extrémités, permettaient l'entrée et la sortie du gaz (*fig.* 2).

Cette fluorine transparente est très rare, on peut dire presque introuvable, en morceaux de grande dimension ; mais des plaquettes de petite surface se rencontrent encore assez facilement dans des blocs de fluorine blanche.

Quelques-unes de nos lamelles, bien exemptes de gerces, étaient aussi pures et aussi transparentes que le plus beau cristal. Ces lamelles circulaires, d'un diamètre de $0^m,02$ et d'une épaisseur de 3^{mm}, s'appuyaient sur le rebord du cylindre en platine et étaient serrées doucement entre deux couronnes de plomb.

Les cylindres de platine s'adaptaient à un pas de vis extérieur que portait chaque extrémité du tube de platine.

Fig. 2.



L'appareil est d'abord séché avec soin, puis légèrement incliné et rempli par déplacement de gaz fluor jusqu'à ce que le silicium froid prenne feu à l'extrémité de l'autre ajutage. Avec notre appareil à fluor, le tube, d'une longueur de 1^m, dont la capacité intérieure était d'environ 200^{cc}, pouvait être rempli en quelques minutes.

Les deux petits tubes d'arrivée et de sortie sont alors fermés par des cylindres de platine ajustés à frottement doux.

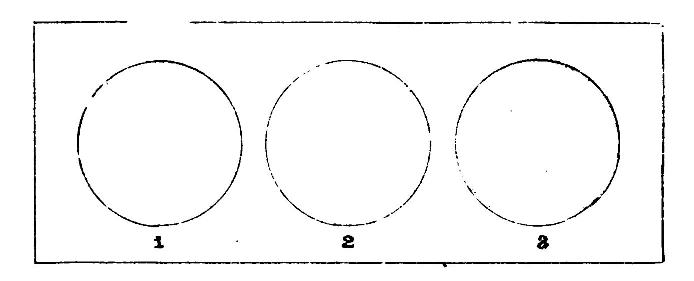
Il est bon de faire fondre un peu de fluorhydrate de fluorure de potassium sur le cercle de jonction du petit ajutage pour que la fermeture soit plus complète.

Pour se rendre compte de la couleur du gaz, il suffit ensuite de regarder une surface blanche, en jugeant, par comparaison, au moyen d'un tube de verre rempli d'air, de même longueur et de même diamètre, recouvert de papier noir et fermé par deux lames de verre à faces parallèles.

Sur une épaisseur de $0^m,50$, le fluor possède une couleur jaune verdâtre très nette, plus faible que celle du chlore, vu sous la même épaisseur. La teinte d'ailleurs diffère de celle du chlore en ce qu'elle approche davantage du jaune.

Nous donnons ci-contre la teinte présentée : 1° par l'appareil rempli d'air; 2° par le fluor examiné dans un

tube de platine de 1^m; et 3° par le chlore vu sous la même épaisseur.



Enfin examiné au spectroscope, sur une épaisseur de 1^m, le fluor ne nous a pas présenté de bandes d'absorption.

SPECTRE DU FLUOR.

Dans un Mémoire sur les spectres des métalloïdes, M. Salet, en comparant les spectres du chlorure et du fluorure de silicium, a déterminé un certain nombre de raies appartenant au fluor (¹). Voici les résultats obtenus par ce savant :

Spectre de lignes.

Fl α	1	692	environ.
	2	686	
	3	678	
Fl β		640	
Fl γ		623	

Nous avons cherché dans cette étude à déterminer les raies du fluor en comparant le spectre fourni par l'étincelle éclatant dans une atmosphère de gaz fluor, ou au milieu de différents composés gazeux plus ou moins facilement dissociables par une forte élévation de température.

Lorsqu'il s'agissait du fluor, nous avons employé d'abord

(¹) GEORGES SALET, *Sur les spectres des métalloïdes* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXVIII, p. 34).

des électrodes de platine, puis des électrodes d'or, afin d'éliminer les raies appartenant au métal ou au fluorure métallique.

Enfin, comme nos recherches antérieures nous avaient permis de découvrir plusieurs composés fluorés gazeux, nous avons pu comparer le spectre précédent avec ceux que nous ont fournis successivement l'acide fluorhydrique, le fluorure de silicium, le tétrafluorure de carbone (¹), le trifluorure de phosphore (²) et le pentafluorure de phosphore (³).

Nous avons regardé comme appartenant au fluor les raies communes fournies par ces différents composés lorsqu'elles s'identifiaient avec les raies produites par l'étincelle dans une atmosphère de fluor.

Le dispositif de ces expériences était très simple. Les gaz qui n'attaquaient pas les silicates étaient placés à la pression ordinaire, dans des tubes excitateurs en verre munis de fils de platine, tels que ceux employés par M. Salet. On a étudié dans ces conditions le fluorure de silicium, le tétrafluorure de carbone, le trifluorure et le pentafluorure de phosphore.

Les gaz, tels que le fluor et l'acide fluorhydrique, étaient contenus dans un appareil en platine représenté *fig.* 3. Les tiges de platine, très épaisses, qui servaient d'électrodes étaient isolées au moyen de petits cylindres de fluorine. Un tube latéral très court, placé devant la partie où jaillissait l'étincelle, était fermé par une lame transparente de fluorine. Cette dernière, aussi limpide qu'une glace, permettait de voir nettement l'étincelle dont l'éclat était encore augmenté par le brillant du tube

---

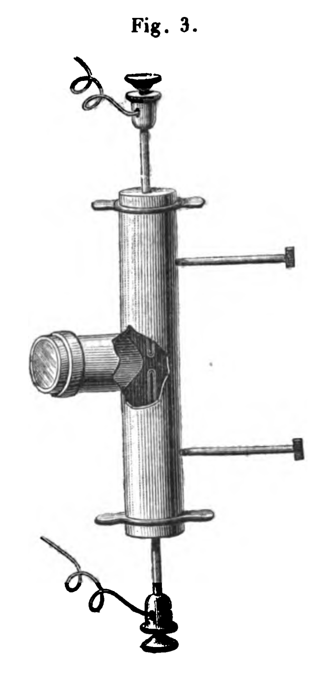
(¹) H. MOISSAN, *Préparation et propriétés du tétrafluorure de carbone* (*Comptes rendus*, t. CX, p. 951).

(²) H. MOISSAN, *Préparation, propriétés et analyse du trifluorure de phosphore* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. VI, p. 433).

(³) H. MOISSAN, *Pentafluorure de phosphore* (*Comptes rendus*, t. CI, p. 1490, et t. CIII, p. 1257).

de platine vertical qui formait miroir. Enfin deux petits tubes abducteurs, que l'on pouvait fermer par des bouchons à vis, permettaient l'entrée et la sortie du gaz. Le tube latéral qui laissait voir l'étincelle ainsi que les deux cylindres de fluorine qui isolaient les électrodes étaient mobiles et des garnitures métalliques servaient à les visser sur l'appareil. Une petite couronne de plomb

Fig. 3.



ou de mousse d'or, écrasée entre les rebords de l'écrou et de la vis, assurait une fermeture hermétique.

Cet appareil, entièrement en platine et en fluorine, était séché à l'étuve, puis rempli d'azote sec et l'on déplaçait ensuite ce dernier gaz par un courant de fluor ou de vapeurs d'acide fluorhydrique.

L'étincelle était fournie par une forte bobine de Ruhmkorff pouvant produire facilement dans l'air des étincelles de 10^{cm}. Outre son condensateur, on ajoutait à cette bobine

une bouteille de Leyde assez grande. Six éléments Bunsen fournissaient l'électricité nécessaire et l'on avait bien soin de disposer les électrodes de façon à n'obtenir qu'une petite étincelle ne dépassant pas quelques millimètres.

Le spectroscope qui nous a servi dans ces recherches était à trois prismes très denses, afin d'obtenir un spectre assez étendu.

Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus exprimés en longueurs d'onde.

Azote.

Appareil en platine.

Électrodes de platine.		Électrodes d'or.	
λ = 660,2	azote	λ = 660,2	azote
656,2	hydrogène	656,2	hydrogène
		648	azote
		627,5	or
		596	or
		595,5	or
		595	azote
		594	azote
		593	azote
		583	or
		571	azote
		566	azote
		568	azote
		567,5	azote
		566	azote
		523	or

Les tiges d'or que l'on emploie comme électrodes dans cette expérience doivent être très pures et bien exemptes de cuivre, de plomb et d'arsenic. Pour arriver à ce résultat du chlorure d'or a été réduit par l'acide sulfureux; le métal obtenu a été lavé à l'acide chlorhydrique, puis à grande eau, enfin repris par l'eau régale et reprécipité à nouveau. On a fondu la mousse d'or et le lingot a été ensuite passé à la filière.

Fluor.

Appareil en platine.

Électrodes de platine.		Électrodes d'or.	
λ = 744	fluor		
740	fluor		
734	fluor	λ = 734	fluor
714	fluor	714	fluor
704	fluor	704	fluor
691	fluor	691	fluor
687,5	fluor	687,5	fluor
685,5	fluor	685,5	fluor
683,5	fluor	683,5	fluor
677	fluor	677	fluor
656,2	hydrogène		
640,5	fluor	640,5	fluor
634	fluor	634	fluor
623	fluor	623	fluor

L'expérience est très brillante, surtout avec les tiges de platine. Dans ce cas, les raies paraissent plus lumineuses qu'avec les électrodes d'or. Entre les longueurs d'onde 744 et 677, on n'obtient aucune autre raie que celles indiquées sur notre Tableau. En deçà, il existe différentes raies qui ne se retrouvent pas avec les autres composés du fluor et qui peuvent appartenir au fluorure métallique.

Acide fluorhydrique.

Appareil de platine.

Électrodes de platine.		Électrodes de platine.	
λ = 704	fluor	λ = 623	fluor
656,2	hydrogène	596,3	platine
652,2	platine	585,5	platine
640,0	fluor	583,7	platine
634	fluor	580,6	platine

L'acide fluorhydrique se décompose difficilement sous l'action de l'étincelle : aussi les raies de l'extrême rouge font défaut. En plus des raies indiquées ci-dessus il s'en

présente un très grand nombre. On obtient, en effet, les raies du fluor, celles de l'hydrogène, celles du platine, du fluorure de platine et de l'acide fluorhydrique.

Dans cette expérience comme dans la précédente, toutes les raies du fluor apparaissent très brillantes. Sous l'action de l'étincelle, l'acide fluorhydrique se dédouble en hydrogène et en fluor qui se recombinent aussitôt; cependant une petite partie du fluor attaque en même temps le métal des électrodes et fournit les raies brillantes du platine et celles du fluorure de platine, que nous ne connaissons pas.

J'ajouterai qu'avec l'acide fluorhydrique on obtient plusieurs bandes dans le jaune et dans le violet; mais ces bandes, peu nettes et très larges, ne nous ont pas permis d'en déterminer exactement la position.

Fluorure de silicium.

Appareil en verre.

Électrodes de platine

d'après nos expériences.		d'après M. Salet.
$\lambda = 734$	fluor	
714	fluor	
691	fluor	$\lambda = 692$
687,5	fluor	
685,5	fluor	686
683,5	fluor	
677	fluor	678
656,2	hydrogène	
640,5	fluor	640
634	fluor	
623	fluor	623
598	fluorure de silicium (Troost et Hautefeuille (1).	

Le nombre des raies visibles dans l'extrême rouge est moindre que dans le spectre obtenu dans une atmosphère

(1) Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, t. LIII, p. 620.

de fluor. Cela tient vraisemblablement à la stabilité du fluorure de silicium, qui ne se dédouble que difficilement sous l'action de l'étincelle. Cela explique pourquoi M. Salet n'a trouvé qu'un nombre assez faible de raies dans le rouge en comparant le chlorure et le fluorure de silicium.

Lorsque le passage de l'étincelle dans les tubes excitateurs fermés, remplis de fluorure de silicium, à la pression atmosphérique, a duré plusieurs heures, il se produit sur le verre un léger dépôt gris de silicium.

Trifluorure de phosphore.

Appareil en verre.

Électrodes de platine.		Électrodes de platine.	
λ = 740	fluor	λ = 634	fluor
714	fluor	623	fluor
704	fluor	604,6	phosphore
691	fluor	603,5	phosphore
685,5	fluor	602,5	phosphore
677	fluor	549,8	phosphore
650,6	phosphore	546,1	phosphore
646,3	phosphore	545,2	platine
640,5	fluor		

Les raies du phosphore apparaissent avec beaucoup d'éclat, tandis qu'il nous manque les raies les plus faibles du fluor. Cela tient à ce que, sous l'action de l'étincelle, le trifluorure de phosphore est décomposé, comme nous l'avons démontré [1] depuis longtemps, en phosphore, qui devient libre, et en fluor, qui se recombine aussitôt à l'excès de trifluorure pour produire de suite du pentafluorure

$$2PhFl^3 = 2Ph + 6Fl,$$
$$6Fl + 3PhFl^3 = 3PhFl^5.$$

---

[1] HENRI MOISSAN, *Action de l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 970).

Pentafluorure de phosphore.

Appareil en verre.

Électrodes de platine.		Électrodes de platine.	
λ = 704	fluor	λ = 646,3	phosphore
691	fluor	640,5	fluor
685,5	fluor	634	fluor
650,6	phosphore	623	fluor

Avec le pentafluorure de phosphore, on obtient beaucoup moins de raies qu'avec le trifluorure, ce qui démontre une fois de plus que le pentafluorure possède une stabilité très grande. J'avais déjà insisté sur ce fait que l'on ne pouvait dédoubler le pentafluorure qu'avec des étincelles d'induction très chaudes (¹). Les raies λ = 604,6 et λ = 602,5, qui sont très fortes pour le phosphore, ne se voient pas ou ne se voient que difficilement avec le pentafluorure. Dans cette décomposition il n'y a, en effet, qu'un dédoublement très faible en fluor et trifluorure

$$PhFl^5 = PhFl^3 + 2Fl.$$

Nous n'avons pas rencontré la raie de l'hydrogène λ = 656,2 dans le spectre des deux fluorures de phosphore.

Tétrafluorure de carbone.

Appareil en verre.

Électrodes de platine.		Électrodes de platine.	
λ = 744	fluor	λ = 685,5	fluor
740	fluor	683,5	fluor
734	fluor	677	fluor
714	fluor	640,5	fluor
704	fluor	634	fluor
691	fluor	623	fluor
687,5	fluor	596,3	platine

(¹) Henri Moissan, *Sur quelques propriétés nouvelles et sur l'analyse du gaz pentafluorure de phosphore* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 1257).

Ce spectre est le plus beau de tous ceux que nous avons obtenus. Le nombre des raies est très grand et les raies du fluor sont très brillantes. On obtient en même temps dans le spectre du carbone la raie

$\lambda = 569,4$	très faible	$\lambda = 515$	nette
566	très faible	514,4	nette
564,6	plus visible	513,3	très faible
537,9	très faible		

Enfin, à partir de la raie $\lambda = 563$, le spectre est formé d'une multitude de petites raies vertes très fines et très voisines qui occupent le spectre jusqu'à $\lambda = 378$. Parmi ces raies très fines on rencontre un certain nombre de raies plus brillantes. Des bandes apparaissent aussi dans le violet.

En résumé, dans la première expérience, on a déterminé les raies fournies par notre appareil monté avec des tiges de platine et rempli d'azote. La deuxième nous a donné les raies de l'appareil plein de fluor avec tiges de platine. La troisième et la quatrième ont été faites avec des tiges d'or dans l'azote, puis dans le fluor. En comparant les résultats obtenus et en éliminant les raies appartenant au platine et à l'or, nous avons considéré les raies communes comme pouvant être fournies par le fluor.

Nous avons ensuite déterminé les raies produites par l'acide fluorhydrique, par le fluorure de silicium, le trifluorure de phosphore, le pentafluorure de phosphore et le tétrafluorure de carbone. Nous avons éliminé la raie rouge assez large appartenant à l'hydrogène, que nous avons retrouvé dans la plupart de nos expériences, et nous n'avons pris que les raies communes à la plupart de ces composés.

Dans ces conditions, nous avons obtenu en longueurs d'onde, pour le fluor, les chiffres suivants :

$\lambda = 744$	très faible	$\lambda = 685,5$	faible
740	très faible	683,5	faible
734	très faible	677	forte
714	faible	640,5	forte
704	faible	634	forte
691	faible	623	forte
687,5	faible		

Les distances de ces raies rouges ont été relevées plusieurs fois, et d'une façon très nette, d'abord sur l'échelle d'un micromètre éclairé et ensuite au moyen d'un réticule mobile. Pour transformer ces distances en longueur d'onde, nous n'avons pu employer ni la formule de M. Cornu, ni celle de M. Gibbs, car, dans la partie du rouge où se rencontrent les raies du fluor, nous n'avions aucun point de repère entre la deuxième raie du potassium et la raie du lithium. Cette distance assez grande de 92,2λ, placée entre les longueurs d'onde 769,7 et 670,5, ne nous a permis que la construction d'une courbe sur laquelle ont été relevés les résultats indiqués plus haut.

On pourrait, à la vérité, repérer des points intermédiaires, grâce au spectre solaire; mais l'installation de notre laboratoire ne nous permettait pas une semblable mesure.

Nous ajouterons que nous le regrettons beaucoup, car il est bien probable que le spectre du fluor ne comporte pas seulement les raies rouges que nous venons d'indiquer. D'après nos expériences, faites avec le fluor et le fluorure de carbone, nous pensons que ce spectre est plus étendu et en partie comparable à celui du chlore.

En résumé, les raies du fluor connues jusqu'ici s'élèvent au nombre de treize et se trouvent dans la partie rouge du spectre.

ESSAI DE LIQUÉFACTION DU FLUOR.

Nous avons cherché à liquéfier le fluor en le refroidissant fortement, tout en le maintenant à la pression ordinaire. L'appareil que nous avons employé consistait en un tube de platine fermé à ses deux extrémités par des lamelles de fluorine transparente. Un courant de fluor traversait le tube métallique, qui était entouré d'un mélange d'acide carbonique solide baigné de chlorure de méthyle. Un courant d'air sec, refroidi lui-même à 0°, permettait une évaporation rapide et amenait en peu d'instants le mélange à la température de — 95°. M. Cailletet a indiqué précédemment comment on devait disposer de semblables expériences.

A cette température de — 95° et à la pression ordinaire, nous n'avons jamais constaté trace de liquéfaction.

CONCLUSIONS.

Le fluor ne se liquéfie pas à la température de — 95°; c'est un gaz coloré qui, examiné sur une épaisseur de 50^{cm} ou de 1^{m}, présente une teinte jaune verdâtre, un peu plus faible que celle du chlore vu sous la même épaisseur. Le fluor a une densité de 1,265; la densité théorique obtenue, en multipliant la densité de l'hydrogène 0,06927 par l'équivalent du fluor 19, est de 1,316. Enfin, lorsque l'étincelle éclate dans une atmosphère de fluor, elle fournit dans la partie rouge du spectre treize raies caractéristiques de ce corps simple.

ÉTUDE SUR LA DISSYMÉTRIE MOLÉCULAIRE;

PAR M. PHILIPPE-A. GUYE.

PREMIER MÉMOIRE.

L'étude que je publie aujourd'hui constitue la première Partie du travail que j'ai entrepris sur la dissymétrie moléculaire. A proprement parler, on trouvera dans ce Mémoire le développement des deux Notes que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie des Sciences sur cette question (¹).

Cet exposé sera divisé en deux parties :

I. — *Considérations théoriques.*

Il m'a semblé nécessaire de résumer d'abord nos idées actuelles sur la dissymétrie moléculaire, telles qu'elles se dégagent des travaux de M. Pasteur et de MM. Le Bel et Van't Hoff. Cela posé, je montre comment cette dissymétrie moléculaire peut s'évaluer par la notion de ce que j'ai appelé le *produit d'asymétrie,* et, de cette notion, je déduis les deux premières lois du pouvoir rotatoire dans les séries organiques.

II. — *Vérifications expérimentales de ces deux premières lois.*

Ces vérifications sont basées sur l'étude optique de corps actifs appartenant aux groupes suivants :

Dérivés amyliques primaires,

Dérivés amyliques secondaires,

Dérivés tartriques,

Dérivés maliques et aspartiques,

(¹) GUYE, *Comptes rendus de l'Acad.*, 1890.

Dérivés de la leucine,
Dérivés mercapturiques,
Dérivés lactiques.

PREMIÈRE PARTIE.

I. — La dissymétrie moléculaire.

On démontre, en optique, que *tout milieu actif sur la lumière polarisée est par cela même dissymétrique* (1).

Or, si l'on étudie les corps organiques actifs à l'état liquide ou à l'état dissous, on observe que la propriété rotatoire n'est pas altérée par le mouvement ; si les composés sont assez stables, l'activité optique persiste lorsqu'on fond ces corps en plaques transparentes (Biot) ou lorsqu'on les porte à l'état de vapeur (M. Gernez).

De ces faits on a conclu que *le pouvoir rotatoire des corps liquides ou dissous a pour seule cause la structure dissymétrique de la molécule, en d'autres termes, l'arrangement dissymétrique des atomes dans la molécule.*

Ceci posé, on dit que les objets matériels dissymétriques sont caractérisés par cette propriété remarquable de ne pas être superposables à leur image dans une glace. En d'autres termes, une forme dissymétrique étant donnée, il existe toujours une forme de dissymétrie inverse; un tétraèdre irrégulier, par exemple, aura nécessairement son inverse non superposable, comme la main gauche correspond à la main droite. Pour parler le langage des géomètres, une figure dissymétrique peut exister sous deux formes enantiomorphes ou symétriques par rapport à un plan.

En raison même de cette propriété des corps dissymé-

(1) *Voir* une démonstration donnée par M. C. Soret, *Arch. Sc. Phys. Nat. Genève,* 1890, (3), t. XXIV, p. 592.

triques, M. Pasteur a été amené à formuler les principes suivants [1] :

I. *Le groupement des atomes dans la molécule d'un corps actif ne peut se faire que suivant un ordre dissymétrique à image non superposable* [2].

II. *A un corps de dissymétrie droite correspond donc toujours un corps de dissymétrie gauche ; à un dextrogyre correspond toujours un lévogyre ; les groupements atomiques de ces deux corps sont l'inverse l'un de l'autre, comme un tétraèdre irrégulier droit est l'inverse d'un tétraèdre irrégulier gauche, comme la main droite est l'inverse de la main gauche* [3].

De la similitude des deux figures de dissymétrie inverse, M. Pasteur conclut ensuite que :

III. *Toutes les propriétés physiques d'un corps dextrogyre et de son inverse lévogyre sont rigoureusement les mêmes, sauf en ce qui concerne leur action sur la lumière polarisée. L'un fait tourner le plan de polarisation à droite de la même quantité que l'autre à gauche. Leurs propriétés chimiques sont aussi les mêmes, sauf en ce qui concerne leur mode d'action vis-à-vis de corps eux-mêmes actifs ; exemple : tartrate de cinchonine* [4].

Est-il besoin d'ajouter que toutes ces conclusions étaient en même temps confirmées par les faits et le sont actuellement d'une manière qui ne laisse plus rien à désirer.

---

[1] Ces principes n'ont pas été publiés par M. Pasteur sous la forme didactique qui leur est donnée dans cette étude. Ils n'en ont pas moins été exprimés par M. Pasteur avec une netteté absolue, et si je les reproduis ici sous cette forme, je ne crois pas du tout faire œuvre personnelle, mais simplement résumer les idées dont je me suis inspiré au cours de mon travail.

[2] PASTEUR, *Confér. Soc. chim.*, p. 25, 30, 40; 1860.

[3] PASTEUR, *Confér. Soc. chim.*, p. 25, 26, 38; 1860.

[4] PASTEUR, *loc. cit.*, p. 26, 41, 42, 43.

C'est ainsi que l'on connaît aujourd'hui deux alcools amyliques primaires actifs, deux asparagines actives, deux acides maliques actifs, deux acides tartriques actifs, deux leucines actives, deux acides phénylglycoliques actifs, deux coniines actives, deux acides lactiques actifs, deux acides caproïques actifs, deux tétrahydronaphtylène-diamines actives, deux α-pipécolines actives, deux α-éthylepipécolines actives, etc.

Mais allons plus loin : à toute structure atomique de dissymétrie droite correspond, avons-nous vu, une structure inverse de dissymétrie gauche. De telle sorte que :

IV. *Tout composé dont la molécule est dissymétrique se présente non seulement sous ses deux variétés actives, dextrogyre et lévogyre, mais encore sous une troisième forme symétrique résultant de la juxtaposition du corps droit et du corps gauche : le racémique* (¹).

V. *Le racémique peut être dédoublé en ses deux éléments constitutifs droit et gauche* (²).

De fait, M. Pasteur dédoublait l'acide racémique en acide droit et en acide gauche. On a dédoublé depuis un grand nombre de combinaisons semblables.

Enfin M. Pasteur ajoutait :

VI. *Beaucoup de corps, en apparence symétriques, sont probablement des racémiques* (³).

II. — Le carbone asymétrique.

Avant d'exposer les idées introduites dans la Science par M. Le Bel et M. Van't Hoff, il convient de rappeler

(¹) Pasteur, *loc. cit.*, p. 38. M. Pasteur admettait en outre l'existence nécessaire du type non dédoublable. M. Le Bel et M. Van't Hoff ont montré que ce type n'est possible que dans un nombre limité de cas.

(²) Pasteur, *loc. cit.*, p. 20 et 21.

(³) Pasteur, *loc. cit.*, p. 34.

que, à peu près à l'époque où M. Pasteur terminait ses recherches sur la dissymétrie moléculaire, la Chimie organique était en voie de subir une transformation complète. L'ingénieuse conception de la *quadrivalence du carbone,* proposée par M. Kekulé et par Couper, et, comme conséquence de cette notion, les *formules développées* venaient de placer le problème de l'isomérie sur un terrain absolument nouveau : on parvenait ainsi à interpréter et à prévoir toutes les isoméries des corps organiques avec une précision contrôlée à chaque pas par de nombreuses synthèses.

Cependant, on ne tardait pas à reconnaître que les formules nouvelles étaient impuissantes à rendre compte de quelques cas d'isoméries appartenant aux deux groupes suivants : 1° composés actifs; 2° composés de la série éthylénique. C'est ainsi que les quatre acides tartriques ne pouvaient être représentés que par un schéma unique; de même, les acides fumarique et maléique.

```
   CO²H            CO²H
    |               |
  H-C-OH            CH
    |               ||
  H-C-OH            CH
    |               |
   CO²H            CO²H
```

Acides tartriques. — Acides fumarique et maléique.

Préoccupé que l'on était alors de vérifier plutôt dans son ensemble le système des formules développées ou de constitution, on ne fit pas grande attention à ces exceptions. Il est vrai qu'elles étaient peu nombreuses et qu'à la rigueur on pouvait les interpréter d'une façon plus ou moins plausible (¹); c'est ce qui explique pourquoi on s'est con-

(¹) Telles étaient, par exemple, les formules proposées par M. Hübner (*Chem. Ber.*, t. V, p. 809; 1872), pour expliquer les isoméries des acides fumarique et maléique.

tenté pendant longtemps de les classer sous la désignation d'*isoméries physiques*.

Plusieurs savants avaient, du reste, signalé ces difficultés, lorsque M. Le Bel et M. Van't Hoff ([1]) leur donnèrent, en 1874, une solution rationnelle et compatible avec les faits. Les considérations sur lesquelles elle repose ont été reproduites de divers côtés. Nous ne suivrons donc pas dans cet exposé l'ordre chronologique; nous nous bornerons à faire ressortir comment le schéma tétraédrique est une conséquence nécessaire de lois et de faits d'expérience qu'il convient tout d'abord de rappeler.

I. *Loi du carbone asymétrique* de MM. Le Bel et Van't Hoff. — *Les seuls composés organiques actifs sont caractérisés par au moins un atome de carbone asymétrique*, c'est-à-dire, un atome de carbone saturé par quatre groupes ou atomes univalents de nature différente. Tel est, par exemple, le propylglycol actif de M. Le Bel :

```
    CH3
     |
  H-C-OH
     |
    CH2OH.
```

On ne connaît pas un seul corps actif, bien étudié, qui fasse exception à cette règle.

II. *Principe de la mobilité relative*. — *Les atomes ne conservent dans la molécule qu'une mobilité relative*.

Supposer que les atomes puissent prendre des mouvements quelconques dans la sphère d'action de la molécule

(1) *Voir* pour toute la bibliographie sur ces travaux : *Dix ans dans l'histoire d'une théorie*, de M. Van't Hoff; *Notice sur les travaux scientifiques* de M. Le Bel (Gauthier-Villars et fils, 1891); OSTWALD, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, t. I; 1891.

revient à supposer que cette dernière ne peut être dissymétrique. Par suite, en vertu du principe fondamental énoncé au début de ce travail (l'activité optique des solutions démontre la structure dissymétrique des molécules), il ne pourrait pas y avoir de corps actifs, ce qui est contraire aux faits.

Soit donc que l'on suppose les atomes décrivant des orbites telles que les distances moyennes entre les atomes conservent des valeurs capables de maintenir la dissymétrie, ainsi que M. Berthelot [1] l'a proposé, soit que l'on regarde les atomes comme oscillant autour de certaines positions d'équilibre, cela revient à admettre qu'ils occupent des positions moyennes fixes.

III. *Lois de l'isomérie. — On ne connaît qu'un seul isomère répondant soit à la formule générale* CR^3R', *soit à la formule générale* $CR^2R'R''$.

On sait que toutes les tentatives faites pour préparer des isomères répondant à ces deux formules ont toujours échoué. C'est un fait d'une généralité absolue, qui ne souffre aucune exception [2].

Ces trois principes étant regardés comme démontrés, voici comment ils conduisent nécessairement au schéma tétraédrique.

Schéma tétraédrique. — Supposons d'abord, pour la simplicité des raisonnements, qu'un atome de carbone C soit susceptible de former avec quatre atomes univalents A le composé CA^4, et cherchons à nous représenter comment peuvent être placés dans l'espace quatre atomes

---

(1) BERTHELOT, *Bull. Soc. chim.*, 2ᵉ série, t. XXIII, p. 338; 1875.

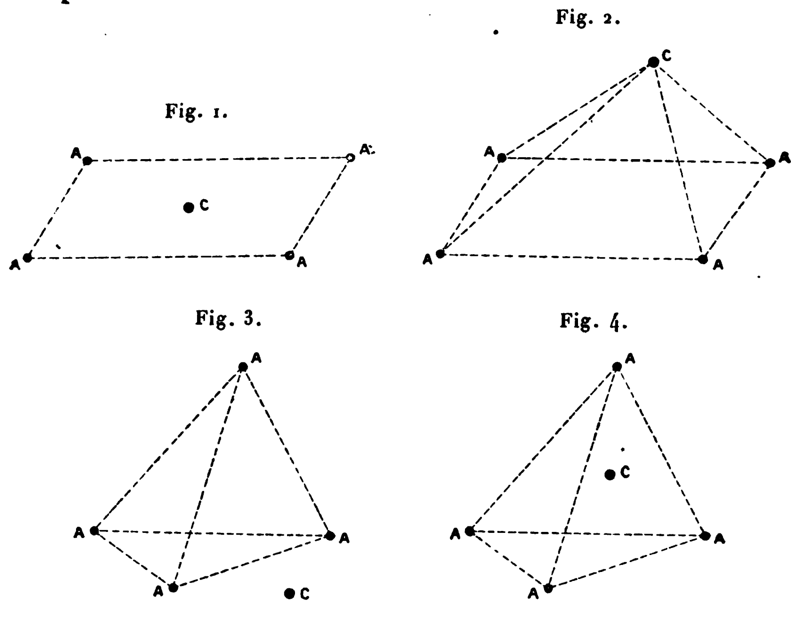
(2) On pourrait supposer que les isomères de ces deux formules CR^3R' et $CR^2R'R''$ existent bien, mais ont des propriétés si voisines que les caractères de l'isomérie nous échappent totalement. C'est évidemment là une hypothèse qui n'a rien d'absurde en soi, mais en faveur de laquelle on ne peut invoquer aujourd'hui aucun fait.

univalents combinés au carbone. En vertu du second principe, on ne peut faire que les hypothèses suivantes :

1° Les quatre atomes univalents sont tous dans le même plan, ou bien, trois d'entre eux déterminant un plan, le quatrième se trouve en dehors de ce plan.

2° L'atome de carbone se trouve placé à l'intérieur de la figure formée par les quatre atomes A, ou à l'extérieur de cette figure.

Ces deux hypothèses, combinées deux à deux, conduisent aux quatre schémas suivants, les seuls que l'on puisse concevoir :



Il est maintenant facile de démontrer que le seul schéma compatible avec les faits est celui de la *fig.* 4.

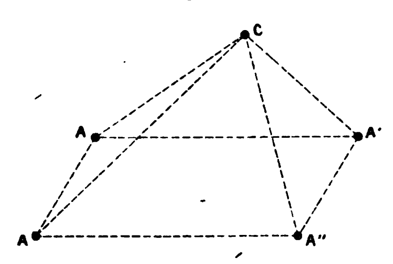
En effet, dans le schéma n° 1, le plan AAAA, dans lequel se trouve l'atome de carbone, est un plan de symétrie et restera un plan de symétrie lorsque les quatre atomes seront différents, A A′ A″ A‴. Ce schéma ne peut donc rendre

compte de l'existence des corps actifs; il fait prévoir, en outre, deux isomères $CA^2A'A''$; il doit donc être rejeté comme contraire à l'expérience.

Avec le schéma n° 2, le composé $CA^2A'A''$ sera représenté par l'une des deux figures suivantes :

Fig. 5.

Fig. 6.



C'est dire qu'il devrait exister au moins sous deux formes isomériques différentes.

Le schéma n° 2 est donc encore en contradiction avec l'expérience.

Le schéma n° 3 conduirait au moins à deux isomères CA^3A' et $CA^2A'A''$, ce qui est encore en opposition avec les faits.

Par exclusion, il ne reste donc que le schéma tétraédrique n° 4 qui seul soit compatible avec les résultats de l'expérience.

Dans tout ce qui précède nous avons supposé le carbone combiné à des atomes univalents A, A′, A″, ... Il est évident que les mêmes raisonnements s'appliqueraient à des radicaux univalents R, R′, R″, ... De ce que l'expérience nous apprend que de semblables radicaux donnent exactement le même nombre d'isomères que des atomes simples, nous pouvons en effet conclure, comme un fait d'expérience, que leurs mouvements et leurs positions sont tels qu'on peut assimiler ces radicaux à des atomes univalents.

En résumé, si les trois principes sur lesquels s'appuie cette démonstration sont bien exacts, nous sommes en droit de conclure logiquement que, lorsque quatre atomes sont combinés au carbone, les positions moyennes de ces quatre atomes ne sont pas dans un même plan; que, trois d'entre eux déterminant un plan, le quatrième se trouve nécessairement en dehors de ce plan, les quatre positions moyennes se trouvant à peu près orientées comme les quatre sommets d'un tétraèdre; que l'atome de carbone enfin se trouve à l'intérieur de ce tétraèdre.

Pour une première approximation et pour la simplicité du raisonnement, on peut, avec M. Van't Hoff, regarder ce tétraèdre comme régulier; c'est ce que je ferai dans la suite de ce travail, tout en tenant compte, s'il y a lieu, des réserves importantes faites sur ce point par M. Le Bel [1].

Avant d'aller plus loin, et pour terminer cette analyse des théories sur lesquelles je me suis appuyé, il convient de voir comment elles se relient aux conclusions de M. Pasteur et quels résultats importants elles ont donnés.

Il est aisé de constater, en premier lieu, que le schéma

---

(1) Le Bel, *Bulletin de la Société chimique*, 1890, 3e série, t. III, p. 788.

tétraédrique de M. Le Bel et de M. Van't Hoff satisfait à toutes les conditions posées par M. Pasteur dans ses études sur la dissymétrie moléculaire.

Le groupement CRR′R″R‴, ou *carbone asymétrique*, est dissymétrique, et peut exister sous deux formes à image non superposable (Principe I de M. Pasteur).

Il fait prévoir le corps de dissymétrie droite et celui de dissymétrie gauche : le dextrogyre et le lévogyre (Principe II).

Il justifie l'identité des propriétés physiques et chimiques de ces deux isomères (Principe III).

Il rend compte de l'existence du racémique (Principe IV).

Il satisfait à l'expérience du dédoublement du racémique (Principe V).

Indépendamment de toutes ces confirmations, les remarquables conceptions de M. Le Bel et de M. Van't Hoff ont permis de prévoir plusieurs faits très importants.

Nous avons déjà vu que les seuls corps susceptibles d'être dédoublés en isomères actifs doivent être caractérisés par au moins un atome de carbone asymétrique.

Dans le cas où la molécule contient deux carbones asymétriques de même nature, elle peut donner lieu à quatre modifications différentes : le corps dextrogyre, le lévogyre, le racémique et l'inactif non dédoublable.

Si la molécule contient plusieurs carbones asymétriques, on peut concevoir l'existence d'un plus grand nombre d'isomères optiques, dont plusieurs ont été déjà isolés, notamment dans les groupes du camphre (M. Haller) et du limonène (M. Wallach).

Appliquées aux corps éthyléniques par M. Wislicenus et ses élèves, et aux dérivés d'addition du benzène par M. Bayer, ces conceptions ont conduit à des résultats fort intéressants. C'est ainsi qu'ont été isolés, dans la série phtalique, plusieurs composés nouveaux, dont l'existence était impossible à prévoir, au moyen des formules planes.

M. Friedel a interprété de même les isoméries des deux hexachlorures de benzène et signalé des relations frappantes entre la symétrie cristalline de ces deux dérivés et celles des schémas stéréochimiques par lesquels on peut les représenter. Enfin des recherches récentes de M. Le Bel, relatives à l'action des ferments sur les bases organiques, de MM. Auwers et V. Meyer, Hantsch et Werner, Beckmann et Goldschmidt sur les isoméries des oxymes font prévoir que des considérations d'ordre stéréochimique devront être appliquées à l'étude des dérivés de l'azote.

III. — Produit d'asymétrie et lois du pouvoir rotatoire.

Soit un carbone asymétrique $CRR'R''R'''$, sous ses deux formes de dissymétrie inverse représentant, l'une le dérivé dextrogyre, l'autre le dérivé lévogyre.

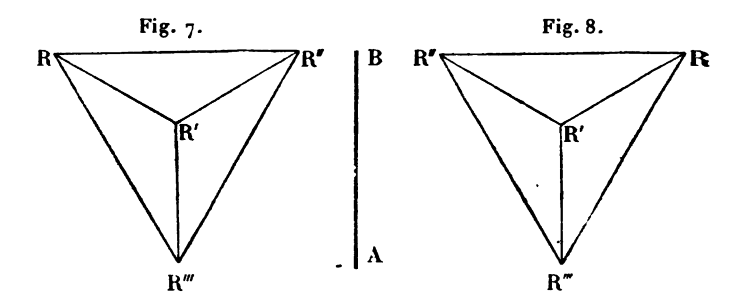


Fig. 7. Fig. 8.

Les deux tétraèdres schématiques ainsi obtenus sont l'un, de dissymétrie droite, l'autre, de dissymétrie gauche. La ligne AB représente la trace du plan (perpendiculaire au plan de la figure), par rapport auquel les deux tétraèdres sont symétriques.

Supposons à peu près égales les masses des quatre groupes liés au carbone, par exemple :

$$R = 100, \qquad R' = 101, \qquad R'' = 102, \qquad R''' = 103.$$

Il est évident que la dissymétrie de la molécule ainsi formée sera de beaucoup inférieure à celle d'un corps dans lequel les masses des quatre groupes seront très différentes, soit, par exemple :

$$R = 1, \quad R' = 10, \quad R'' = 100, \quad R''' = 1000.$$

La dissymétrie étant, d'autre part, une conséquence nécessaire du pouvoir rotatoire, et celui-ci variant en réalité dans des limites étendues, le bon sens indique que les molécules des corps, fortement actifs, doivent être beaucoup plus dissymétriques que celles des corps dont l'activité optique est voisine de zéro.

Si l'on avait un moyen d'évaluer la dissymétrie d'un atome de carbone asymétrique, il est très vraisemblable d'admettre que les variations du pouvoir rotatoire, dans une même série de dérivés, seraient une fonction simple de la quantité donnant la mesure de cette dissymétrie.

Telle est l'hypothèse dont je me suis inspiré au début de ce travail. Il faut reconnaître qu'elle n'avait rien de nécessaire. Voici cependant les considérations qui permettent de la soumettre au contrôle des faits.

Produit d'asymétrie. — Il est évident que toute expression servant à évaluer la dissymétrie du carbone doit satisfaire aux conditions suivantes :

1° Elle doit s'annuler toutes les fois que l'atome de carbone redevient symétrique, la dissymétrie étant alors nulle.

2° Elle doit, en vertu même des notations convenues, changer de signe lorsqu'on passe de la figure de dissymétrie droite à celle de dissymétrie gauche, ou, ce qui revient au même, du corps dextrogyre au lévogyre.

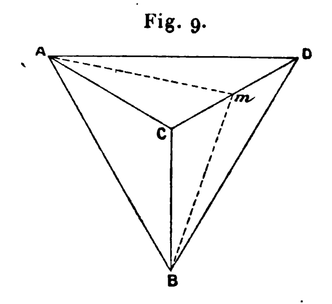
Rappelons donc les principaux caractères qui différencient un tétraèdre asymétrique d'un tétraèdre symétrique :

le premier ne possède aucun plan de symétrie; le second en possède :

6 dans le cas du corps	....	CR^4
3 » »	....	$CR'R^3$
1 » »	....	$CR'R''R^2$

Chacun de ces plans satisfait à la condition de passer par une arête AB du tétraèdre régulier et de couper l'arête opposée CD en son milieu *m* (*fig.* 9).

Fig. 9.



Désignons les six plans du composé CR^4 sous le nom de *plans primitifs de symétrie du carbone* ou, plus simplement, *plans de symétrie du carbone.*

D'autre part, en vertu d'un principe de mécanique bien connu, on sait que le centre de gravité d'une figure ayant un plan de symétrie doit se trouver sur ce plan. De là résulte que, tant que le carbone sera symétrique, le centre de gravité de la molécule restera sur l'un au moins de ces six plans. Au contraire, si le carbone devient asymétrique, le centre de gravité de la molécule se trouvera en dehors de ces plans.

Retenons ce dernier point, et désignons par d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6 les distances du centre de gravité à chacun des six plans de symétrie du carbone. Ces distances se trouveront d'un côté ou de l'autre de chacun de ces plans.

Convenons enfin de regarder pour chaque plan, comme positives, les distances comptées d'un certain côté du plan, et comme négatives, celles comptées de l'autre côté; le choix du côté des + et de celui des — étant arbitraire, mais la notation restant la même pour toute une série de dérivés.

Cela posé, je dis que le produit

$$P = d_1 \times d_2 \times d_3 \times d_4 \times d_5 \times d_6,$$

que j'appelle *produit d'asymétrie*, est une mesure de la dissymétrie du tétraèdre. Ce produit satisfait, en effet, aux deux conditions énoncées plus haut :

1° Si le carbone redevient symétrique, le centre de gravité de la molécule se trouvera sur l'un au moins des six plans de symétrie; l'un des six facteurs d_1, d_2, ..., d_6 sera nul, et le produit nul aussi.

2° Lorsqu'on passe de la figure de dissymétrie droite à celle de dissymétrie gauche, un seul (ou trois ou cinq) des six facteurs change de signe; d'où résulte que le produit d'asymétrie change de signe en conservant sa valeur absolue.

Le produit d'asymétrie est donc bien une mesure de la dissymétrie du tétraèdre et, par suite, du pouvoir rotatoire.

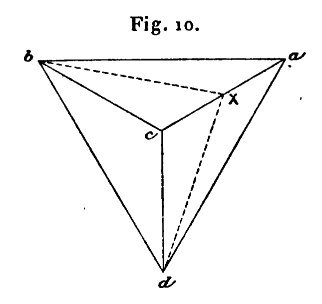
Cette notion du produit d'asymétrie étant ainsi établie, je vais en déduire quelques conséquences susceptibles d'être facilement contrôlées par l'expérience. Mais, auparavant, il importe de dire quelques mots sur la détermination du centre de gravité de la molécule.

Centre de gravité de la molécule. — Nous avons vu que les six plans de symétrie du tétraèdre régulier sont définis par la condition de passer par une arête *bd*, et de couper l'arête opposée *ac* en son milieu X (*fig.* 10).

Tel est, par exemple, le plan *bd*X. Pour abréger le langage, *je désigne chaque plan de symétrie par le nom de*

l'arête qu'il divise en deux parties égales. Le plan bdX sera donc désigné : le plan ac.

Fig. 10.



En outre, lorsque le centre de gravité de la molécule se trouve entre le plan ac (soit bdX) et le sommet a, je dirai, pour abréger, qu'il se trouve du côté a du plan ac. Je dirai de même qu'il se trouve du côté c lorsqu'il sera situé entre le plan ac (soit bdX) et le sommet c. De même enfin pour tous les plans de symétrie.

Ces conventions établies, cherchons la position du centre de gravité de la molécule $CRR'R''R'''$ relativement à l'un quelconque des plans de symétrie, soit, par exemple, relativement au plan ca (c'est-à-dire au plan coupant l'arête ca). Soit donc d_1 la distance du centre de gravité à ce plan.

Nous distinguerons deux cas, suivant que les masses $RR'R''R'''$ sont supposées concentrées ou non aux quatre sommets du tétraèdre.

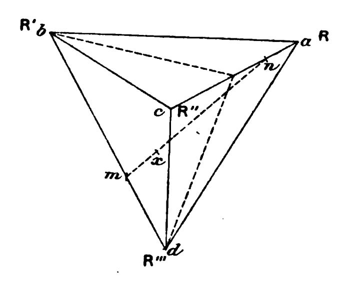
Premier cas. — *Les masses* $RR'R''R'''$ *sont supposées concentrées aux quatre sommets du tétraèdre.*

Le centre de gravité des deux masses R' et R''' se trouve sur la droite bd, par exemple en m, donc dans le plan ac. Par conséquent, ces deux masses R' et R''' n'influeront pas sur le signe du facteur d_1 relatif au plan ac.

Quant aux masses R et R'', leur résultante se trouvera en un point n de la droite ac, tel que $\frac{na}{nc} = \frac{R''}{R}$.

En d'autres termes, le point n se trouvera du côté a ou du côté c du plan ac, suivant que R sera plus grand ou plus petit que R''.

Fig. 11.



Il nous reste enfin à composer la masse (R' + R''') en m avec la masse (R + R'') en n. Leur résultante se trouverait en un point x de la droite nm, tel que

$$\frac{nx}{mx} = \frac{R' + R'''}{R + R''}.$$

Mais, et c'est là le point essentiel, toute la droite mn est entièrement située du côté a du plan ac, à l'exception du point m qui se trouve dans ce plan. Le centre de gravité de la molécule ne pouvant être en m, il en résulte qu'il se trouvera du même côté du plan ac que le point n.

De là la règle :

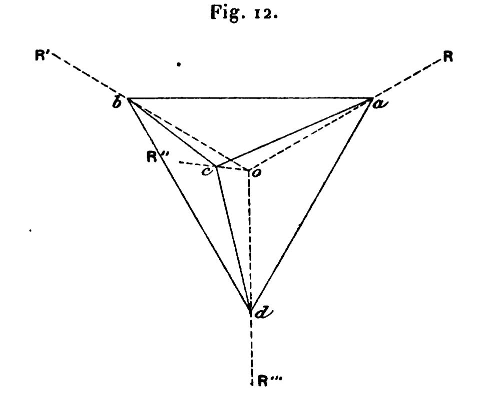
Le centre de gravité de la molécule est situé, relativement à chaque plan de symétrie, du côté du sommet de masse maximum.

Par exemple, si R est plus grand que R', le centre de gravité de la molécule sera du côté a du plan ab, etc.

Deuxième cas. — *Les masses* R, R', R'', R''' *ne sont pas concentrées au sommet du tétraèdre. Elles se trouvent sur les prolongements des droites oa, ob, oc, od, menées*

du centre de figure aux quatre sommets du tétraèdre (*fig.* 12).

Fig. 12.



Les masses R, R', R'', R''' se trouvent alors à l'extrémité de bras de leviers différents que je désigne par D, D', D'', D''', ces distances étant mesurées à partir du centre de figure *o* du tétraèdre. Il est aisé de démontrer que leurs actions sont respectivement proportionnelles aux produits RD, R'D', R''D'', R'''D''', que je désigne sous le nom de *moments des groupes* R, R', R'', R'''. Dans ces conditions, la règle précédente deviendra :

Un plan de symétrie du tétraèdre coupant une arête aux deux extrémités de laquelle se trouvent deux masses R *et* R', *par exemple, le centre de gravité de la molécule, relativement à ce plan, est situé du côté du sommet de moment maximum* [1].

---

[1] Voici les considérations qui conduisent à cette règle :

Quelle que soit la position exacte de ces masses, il est d'abord évident que les groupes R' et R'', dont les centres de gravité sont placés sur les prolongements de *ob* et *od*, ont leur résultante dans le plan des droites *ob* et *od*, qui n'est autre que le plan de symétrie désigné *ca*. Cette résultante n'influera donc pas sur le signe du facteur *d*, relatif à ce plan. Il nous reste donc à trouver la résultante des masses R et R''.

Construisons l'angle *aoc* des droites *oa* et *oc* prolongées jusqu'aux

Par exemple, si R″D″ est plus grand que RD, le centre de gravité de la molécule est situé du côté *c* du plan *ca*.

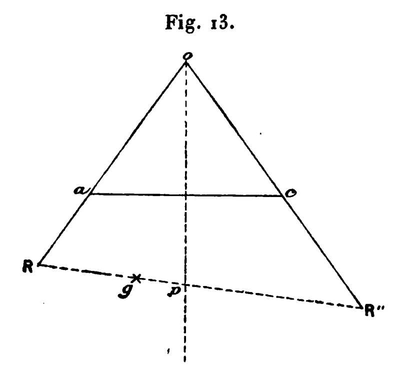
Les distances auxquelles se trouvent les centres de gravité des masses R, R′, R″, R‴ peuvent s'évaluer d'une manière relative par des considérations empruntées à la théorie des volumes moléculaires. Je reviendrai ultérieurement sur ce sujet avec tous les détails qu'il comporte.

Je me borne, pour le moment, à faire remarquer que ces distances interatomiques ne doivent pas différer beaucoup les unes des autres. On sait en effet que la réfraction moléculaire est une grandeur à peu près proportionnelle

---

points R et R″, où nous supposerons concentrées les masses R et R″ (*fig.* 13). Posons *o*R = D et *o*R″ = D″.

Fig. 13.



Il s'agit de savoir si le centre de gravité *g* des masses R et R″ est à droite ou à gauche du plan de symétrie coupant le milieu de l'arête *ac*, plan dont la trace est donnée par la bissectrice *op* de l'angle *aoc*.

En vertu des propriétés de la bissectrice d'un angle d'un triangle, on a

$$\frac{\overline{Rp}}{\overline{R''p}} = \frac{\overline{oR}}{\overline{oR''}} = \frac{D}{D''}.$$

D'autre part, en vertu des règles relatives à la composition des

au volume de la molécule supposée sphérique [1]; que, d'autre part, ces réfractions moléculaires peuvent se cal-

---

centres de gravité,

$$\frac{\overline{Rg}}{\overline{R''g}} = \frac{R''}{R}.$$

Le point g se trouvera à gauche ou à droite du point p suivant que $\overline{Rp}$ sera plus grand ou plus petit que $\overline{Rg}$.

Or des deux proportions ci-dessus on déduit

$$(1) \qquad \frac{\overline{Rp}}{\overline{Rp} + \overline{R''p}} = \frac{D}{D + D''}$$

et

$$(2) \qquad \frac{\overline{Rg}}{\overline{Rg} + \overline{R''g}} = \frac{R''}{R + R''}.$$

Réduisant les seconds membres au même dénominateur, il vient

$$(1') \qquad \frac{RD + R''D}{(R + R'')(D + D'')}$$

et

$$(2') \qquad \frac{R''D'' + R''D}{(R + R'')(D + D'')}.$$

Par conséquent, en observant que $\overline{Rp} + \overline{R''p} = \overline{RR''} = \overline{Rg} + \overline{R''g}$, on a

$$(1'') \qquad \overline{Rp} = \frac{RD + R''D}{(R + R'')(D + D'')} \overline{R,R''}$$

$$(2'') \qquad \overline{Rg} = \frac{R''D'' + R''D}{(R + R'')(D + D'')} \overline{RR''}.$$

Les longueurs $\overline{Rp}$ et $\overline{Rg}$ sont données par les fractions (1″) et (2″), qui sont identiques, sauf les premiers termes du numérateur, les produits RD et R″D″. De là résulte que $\overline{Rp}$ sera plus grand ou plus petit que $\overline{Rg}$, suivant que RD sera plus grand ou plus petit que R″D″. En d'autres termes, le centre de gravité g se trouvera du côté a ou du côté c du plan ca, suivant que le produit RD sera plus grand ou plus petit que R″D″, ce qu'il fallait démontrer.

Cette démonstration est indépendante de l'angle aoc, à la seule condition que la trace op du plan de symétrie se confonde avec la bissectrice de cet angle.

[1] Les considérations par lesquelles M. F. Exner a mis cette notion en évidence ont été développées dans mon Mémoire sur le coefficient cri-

culer, *a priori*, au moyen d'une somme de coefficients atomiques. On trouvera dans le Tableau suivant les valeurs les plus récentes des réfractions atomiques des corps organiques ([1]). Ces nombres représentent donc les volumes moyens occupés par chaque atome dans la molécule.

Éléments.	Réfractions atomiques.	Diamètres atomiques.
Carbone simplement lié	2,37	1,33
Hydrogène	1,10	1,03
Oxygène d'un hydroxyle	1,51	1,15
Oxygène (d'éther)	1,66	1,18
Oxygène doublement lié au carbone.	2,33	1,33
Azote	2,76	1,40
Chlore	6,01	1,82
Brome	8,86	2,07
Iode	13,81	2,40

En prenant les racines cubiques de ces coefficients, on obtient des nombres, consignés sous le nom de *diamètres atomiques*, auxquels ils sont à peu près proportionnels. L'expression de *diamètre atomique* représente alors en quelque sorte le diamètre de la sphère moyenne d'action de l'atome considéré.

Les distances comprises entre deux atomes s'exprimeront par des nombres à peu près proportionnels aux nombres suivants :

Distance entre C et H......... $\frac{1,33}{2} + \frac{1,03}{2} = 1,18$

» C et O (de OH). $\frac{1,33}{2} + \frac{1,15}{2} = 1,24$

---

tique (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXI, p. 208; *Arch. Sc. ph. nat.*, Genève, 3e série, t. XXIII, p. 19).

Je rappelle, en outre, que l'on arrive à cette même notion du volume de la molécule supposée sphérique par la considération du covolume du frottement des gaz et de la densité au point d'ébullition. Ces diverses méthodes concordent autant qu'on peut le désirer.

([1]) Brühl, *Zeitsch. f. physik. Chemie*, t. VII, p. 191; 1891.

Distance entre O et H......... $\frac{1,15}{2} + \frac{1,03}{2} = 1,09$

» C et Cl......... $\frac{1,33}{2} + \frac{1,82}{2} = 1,58$

» C et J.......... $\frac{1,33}{2} + \frac{2,40}{2} = 1,87$

Ces exemples démontrent que les distances interatomiques ne doivent pas différer beaucoup les unes des autres, de telle sorte que, lorsque les masses des quatre groupes substituants seront à peu près égales, c'est alors seulement que ces distances exerceront une influence sur la valeur des moments de chaque groupe. Autrement, on peut, dans la plupart des cas, n'en tenir aucun compte, surtout lorsqu'il s'agit de déterminer seulement le signe du pouvoir rotatoire ([1]).

Lois du pouvoir rotatoire. — En admettant dès lors que le produit d'asymétrie est une mesure du pouvoir rotatoire ([2]), nous pouvons déduire de cette hypothèse quelques conséquences susceptibles d'être contrôlées par l'expérience :

Première loi. — *Toutes les fois que la substitution d'un élément ou radical par un autre dans la molécule d'un corps actif a pour effet de laisser le centre de gravité du même côté des plans de symétrie du carbone actif, le pouvoir rotatoire du dérivé substitué ainsi obtenu doit conserver le même signe.*

En effet, dans ce cas, les six facteurs du produit d'asymétrie conservent leur signe; donc le produit lui-même ne change pas de signe.

([1]) Ces considérations sont le développement de la réserve faite lors de ma première Communication (*Comptes rendus Acad. Sciences*, 1890, t. CX, p. 716), pour le cas où deux masses sont à peu près égales.

([2]) La forme de la fonction qui relie ces deux propriétés n'a pas besoin d'être spécifiée. Il suffit que le produit d'asymétrie change de signe et s'annule en même temps que l'activité optique.

DEUXIÈME LOI. — *Si, par suite d'une substitution, le centre de gravité passe d'un côté de l'un des plans de symétrie à l'autre côté, les pouvoirs rotatoires de la substance primitive et du dérivé substitué ainsi obtenu doivent être de signes contraires.*

En effet, dans ce cas, un seul des facteurs du produit d'asymétrie change de signe, et par suite le produit lui-même doit changer de signe.

On pourrait encore déduire les lois relatives au cas où deux ou trois des facteurs du produit d'asymétrie changent de signe.

Mais, suivant que l'on suppose que les atomes de carbone simplement liés conservent ou perdent leur mobilité dans la molécule, on arrive à des résultats différents qu'il importe de discuter avec beaucoup de soin. Je laisse donc provisoirement de côté ces conséquences de l'hypothèse fondamentale, pour ne m'occuper, tout d'abord, que de vérifications relatives aux deux lois qui viennent d'être énoncées.

Je rappelle en outre que, dans ma première Communication à l'Académie des Sciences, j'ai formulé une troisième loi ainsi conçue :

« Si, par suite d'une substitution, le centre de gravité de la molécule s'éloigne des plans de symétrie, le pouvoir rotatoire du substitué doit être plus grand que celui dont il dérive; il doit être au contraire plus petit si le centre de gravité se rapproche des plans de symétrie. »

En soumettant cet énoncé à un calcul plus rigoureux, j'ai reconnu qu'il demandait à être précisé; ce sujet fera l'objet d'une étude spéciale.

DEUXIÈME PARTIE

VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DES DEUX PREMIÈRES LOIS DU POUVOIR ROTATOIRE.

Lorsque j'ai annoncé pour la première fois les relations qui existent entre le produit d'asymétrie et le pouvoir rotatoire, je pensais que l'on devait trouver très facilement les matériaux nécessaires pour faire leur vérification expérimentale en rassemblant les nombreuses mesures polarimétriques répandues un peu partout dans les Mémoires de Chimie.

Mais, en réunissant ces données, j'ai constaté que les corps actifs d'une constitution relativement simple étaient peu nombreux. Or c'était précisément à des exemples simples qu'il importait tout d'abord de s'adresser. C'est pourquoi je me suis décidé à préparer et à revoir toute une série de dérivés actifs simples, et, en premier lieu, *ceux qui sont caractérisés par un seul atome de carbone asymétrique placé dans une chaîne ouverte.*

A part quelques cas particuliers, faciles à interpréter, c'est à ce premier groupe de composés qu'est spécialement consacrée cette étude, les corps d'une constitution plus complexe devant faire l'objet de recherches ultérieures.

Observations polarimétriques.

Les observations polarimétriques nouvelles, consignées dans ce travail, ont été effectuées avec un appareil Laurent (grand modèle), construit pour la lumière monochromatique du sodium (D).

On a désigné par α_D les déviations angulaires observées à la température ordinaire et calculées pour une colonne de 10^{cm}. En réalité, aucune observation polarimétrique n'a été faite sur une colonne de liquide inférieure à 20^{cm}. Les tubes employés variaient de 20^{cm} à 50^{cm}.

Dans quelques cas, on a calculé le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ par les formules bien connues qui se trouvent dans tous les manuels, par exemple : *Agenda du chimiste*, 1890, p. 124.

Jusqu'à quel point peut-on regarder comme comparables les diverses observations polarimétriques? C'est une question qu'il convient d'examiner de près.

De fait, on se borne, dans la pratique, à mesurer le pouvoir rotatoire à la température ordinaire de 15°-20°, relativement à la raie D du sodium. Cette manière de faire revient à admettre que les mesures polarimétriques relatives à nne même radiation, effectuées à une même température, sont comparables entre elles. A défaut de notion plus précise, je me suis contenté de ce *postulatum* qui ne doit être en réalité qu'une première approximation.

On sait, en effet, que la déviation du plan de polarisation dépend de la longueur d'onde, qu'elle peut même changer de signe pour une radiation spectrale donnée. Ce cas semble se produire surtout chez les corps dont le pouvoir rotatoire est voisin de zéro. En d'autres termes, les choses se passent peut-être comme si l'activité optique, au lieu d'être simplement fonction de λ, était fonction d'un terme $(\beta + \lambda)$, positif ou négatif, suivant que $\lambda \lesseqgtr \beta$, et β étant une constante spécifique dépendant probablement des dimensions moléculaires.

D'autre part, la température exerce aussi une influence sur le pouvoir rotatoire ; tantôt ce dernier augmente avec une élévation de température, tantôt il diminue, sans que rien nous indique pourquoi ces changements se produisent dans un sens plutôt que dans l'autre.

Enfin, dans tous les cas où l'on ne peut faire d'observations polarimétriques que sur des corps dissous, il faudrait encore tenir compte de l'influence du dissolvant, qui semble dépendre à la fois de sa nature spécifique et de la concentration de la solution. Les résultats obtenus avec

un même composé actif observé dans plusieurs dissolvants présentent entre eux des écarts qui ne peuvent être attribués à des erreurs d'expérience. Cependant les nombres auxquels on arrive ainsi sont généralement d'un ordre de grandeur comparable. Il va de soi qu'il en est tout autrement lorsque le dissolvant exerce une action chimique sur le corps actif, par exemple dans le cas d'une dissolution de base active dans un acide [1].

Ces considérations nous amènent tout naturellement à conclure que, tant que les observations polarimétriques ne seront pas rigoureusement comparables entre elles, c'est-à-dire rendues indépendantes de la longueur d'onde, de la température et du dissolvant, il faudra renoncer à trouver les lois QUANTITATIVES d'après lesquelles se produisent les changements de signe du pouvoir rotatoire et ses variations numériques absolues. Dans l'état actuel de nos connaissances sur la question, on ne peut arriver qu'à des résultats purement QUALITATIFS, nous permettant seulement d'affirmer que le pouvoir rotatoire de tel ou tel composé doit être plus grand ou plus petit que celui de tel autre, de même signe ou de signe contraire. C'est précisément ce dernier point, — signe du pouvoir rotatoire, — qu'il s'agit d'étudier pour la vérification des deux lois énoncées plus haut. C'est donc cette question du signe du pouvoir rotatoire qui sera pour ainsi dire seule prise en considération dans ce premier Mémoire sur la dissymétrie moléculaire.

---

(1) Les faits relatifs à ces variations du pouvoir rotatoire suivant la longueur d'onde, la température et le dissolvant ont été l'objet de plusieurs importantes Monographies. On consultera sur cette question : VERDET, *Optique physique*. — LANDOLT, *Drehungsvermögen* (1879). — OSTWALD, *Lehrbruch der allgemeinen Chemie* (2e édit.), 1891, I, 473. — HORSTMANN, un excellent article publié dans le *Handwörterbuch der Chemie* de M. Ladenbourg, t. VI, p. 479.

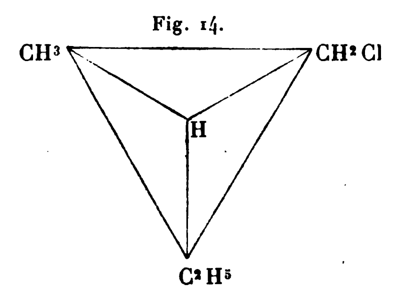
I. — Dérivés amyliques actifs.

Le chlorure d'amyle actif $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} H \\ CH^2Cl \end{matrix}$ est caractérisé par un atome de carbone asymétrique. Les masses des quatre groupes substituants qui saturent ce carbone sont

$$H = 1, \qquad CH^3 = 15, \qquad C^2H^5 = 29, \qquad CH^2Cl = 49,5.$$

Pour une première approximation, on peut supposer ces masses concentrées aux quatre sommets du tétraèdre schématique par lequel on représente le carbone asymétrique (*fig.* 14).

Fig. 14.



Des diverses substitutions possibles dans le groupe CH^2Cl de masse maximum, celles qui ont pour effet de conserver au groupe ainsi obtenu une masse supérieure à celle des trois groupes non modifiés, H, CH^3, C^2H^5, doivent conduire, en vertu de la première loi du pouvoir rotatoire, à des dérivés amyliques actifs de même signe que le chlorure d'amyle.

Tel doit être, en particulier, le cas des composés ci-après qu'on peut tous regarder comme dérivant du chlorure d'amyle où l'on aurait successivement remplacé le groupe CH^2Cl, de masse 49,5, par chacun des groupes inscrits en regard du nom du composé.

Chlorure d'amyle..............	CH^2Cl.
Bromure d'amyle..............	CH^2Br.
Iodure d'amyle.................	CH^2I.
Cyanure d'amyle...............	$CH^2.CAz$.
Mercaptan amylique...........	$CH^2.SH$.
Oxyde de méthylamyle.........	$CH^2.O.CH^3$.
— d'éthylamyle............	$CH^2.O.C^2H^5$.
— d'isobutylamyle.........	$CH^2.O.C^4H^9$.
— de benzylamyle.........	$CH^2.O.C^7H^7$.
— d'amyle................	$CH^2.O.C^5H^{11}$.
Formiate d'amyle..............	$CH^2.O.COH$.
Acétate d'amyle...............	$CH^2.O.C^2OH^3$.
Chloracétate d'amyle...........	$CH^2.O.C^2OH^2Cl$.
Butyrate d'amyle..............	$CH^2.O.C^4OH^7$.
Benzoate d'amyle..............	$CH^2.O.C^7OH^5$.
Oxalate d'amyle...............	$CH^2.O.CO.CO^2.C^5H^{11}$.
Nitrite d'amyle................	$CH^2.O.AzO$.
Nitrate d'amyle................	$CH^2.O.AzO^2$.
Sulfocyanate d'amyle...........	$CH^2.SCAz$.
*Acide amyle sulfurique..	$CH^2O.SO^3H$.
Chlorure de valéryle...........	$COCl$.
Valéraldoxime.................	$CH^2 = Az.OH$.
Acide valérique...............	CO^2H.
Valérate de méthyle...........	CO^2CH^3.
Valérate d'éthyle..............	$CO^2C^2H^5$.
Valérate d'isobutyle............	$CO^2C^4H^9$.
Valérate d'amyle...............	$CO^2C^5H^{11}$.
Valérate d'allyle............. ..	$CO^2C^3H^5$.
Valérate de diisobutylamine.....	$CO^2H.AzH(C^4H^9)^2$.
Valérate d'aniline.............	$CO^2H.AzH^2.C^6H^5$.
*Chlorhydrate d'amylamine.....	$CH^2.AzH^2.HCl$.
Formiate —	$CH^2.AzH^2.HCO^2H$.
Propionate —	$CH^2.AzH^2.C^3H^6O^2$.
Valérate —	$CH^2.AzH^2.C^5H^{10}O^2$.
Dichloroamylamine............	$CH^2.AzCl^2$.
Diamylamine..................	$CH^2.AzH.C^5H^{11}$.
Chlorhydrate de diamylamine...	$CH^2.AzHC^5H^{11},HCl$.
Triamylamine.................	$CH^2.Az(C^5H^{11})^2$.
*Chlorhydrate de triamylamine..	$CH^2.Az(C^5H^{11})^2.HCl$.
Oxypropylène-diamylamine.....	$CH^2.A\begin{cases}C^5H^{11}.\\C^3H7O.\end{cases}$
Éthylamyle....................	$CH^2.C^2H^5$.

Phénylamyle	$CH^2.C^6H^5$.
Diamyle........................	$CH^2.C^5H^{11}$.
Acide caproïque................	$CH^2.CO^2H$.

L'étude optique de plusieurs de ces composés a été faite par MM. Erlenmeyer et Hell, Just, Le Bel, Pierre et Puchot, Plimpton, Riban et Wurtz. J'ai préparé ou étudié à nouveau quelques-uns d'entre eux, ainsi que ceux dont le pouvoir rotatoire n'avait pas été mesuré, et j'ai constaté que *les quarante-trois dérivés amyliques ci-dessus sont polarimétriquement de même signe que le chlorure d'amyle, soit dextrogyres*. C'est une vérification importante de la première loi du pouvoir rotatoire.

Données expérimentales.

Le point de départ pour la préparation des dérivés amyliques actifs est l'alcool amylique de fermentation, que l'on peut regarder comme un mélange formé essentiellement d'alcool isoamylique $(CH^3)^2CH.CH^2CH^2OH$ et d'alcool amylique actif $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>CH<\!\!\begin{matrix}H\\CH^2OH\end{matrix}$ lévogyre [1].

Deux méthodes ont été proposées pour séparer ces deux corps. La première, due à M. Pasteur [2], consiste à traiter le mélange par l'acide sulfurique. Les deux acides amylsulfuriques formés donnent des sels de baryum de solubilités différentes, de sorte que, par des cristallisations successives, on parvient à opérer une séparation partielle du corps actif et de l'inactif.

La seconde méthode, proposée par M. Le Bel, consiste à

(1) Lorsqu'on suppose les masses des substituants concentrées aux sommets du tétraèdre, cet alcool devrait être dextrogyre si son chlorure est dextrogyre. On verra plus loin qu'il y a là une action de distance, non négligeable, ainsi que pour l'amylamine et l'aldéhyde valérique actives.

(2) Pasteur, *Comptes rendus*, t. XLI, p. 296.

diriger un courant de gaz chlorhydrique sec dans le mélange des deux alcools.

L'alcool isoamylique s'éthérifie plus rapidement que le dérivé actif, de sorte que, par un traitement prolongé et après distillation, on obtient un produit relativement riche en corps actif. C'est ainsi que M. Le Bel a obtenu l'alcool amylique le plus actif qui ait jamais été préparé.

Cependant rien ne prouve que l'on obtienne de cette façon un produit pur, fait sur lequel M. Plimpton a, du reste, insisté.

C'est pour cette raison que j'ai renoncé à purifier l'alcool amylique par l'un ou l'autre de ces procédés, d'autant plus que, pour les recherches que j'avais à faire, le signe du pouvoir rotatoire était pour moi le point important à connaître.

Je me suis donc simplement servi d'alcool amylique ordinaire actif dont les divers échantillons donnaient au polarimètre une déviation

$$\alpha_D = -2^\circ 30', \quad \text{à} \quad -2^\circ 10'.$$

Chlorure, bromure et iodure d'amyle. — M. Le Bel [1] a préparé ces trois corps avec l'alcool amylique actif purifié. Il a trouvé les nombres suivants :

Chlorure d'amyle.........	$\alpha_D = +1^\circ\ 6'$
Bromure d'amyle.........	$\alpha_D = +4^\circ 24'$
Iodure d'amyle...........	$\alpha_D = +8^\circ 20'$

Antérieurement, M. Riban [2] avait annoncé que le chlorure était lévogyre, ce que M. Le Bel a attribué à la présence d'alcool amylique, facile à éloigner par un traitement à l'acide sulfurique. J'ai eu l'occasion de vérifier cette observation et de constater que le chlorure d'amyle préparé, soit au moyen du chlorure de phosphore, soit par

(1) Le Bel, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXV, p. 545; 1876.
(2) Riban, *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XV, p. 4.

éthérification avec l'acide chlorhydrique, contient toujours une petite quantité d'alcool amylique.

C'est ainsi qu'un produit bien rectifié, qui donnait au polarimètre une déviation de $+ 0° 8'$ pour 20^{cm}, tournait de $+ 0° 47'$ pour 20^{cm} après avoir été traité par l'acide sulfurique, lavé et distillé.

Cyanure d'amyle et acide caproïque. — Ces deux corps ont été préparés par Wurtz [1] au moyen du chlorure d'amyle actif.

Cyanure d'amyle...........	$\alpha_R = + 1° 16'$
Acide caproïque...........	$\alpha_R = + 3° 20'$

Mercaptan amylique. — Je disposais d'une petite quantité de ce produit provenant de la fabrique T. Schuchardt; point d'ébullition : 120°.

Une solution préparée avec $7^{gr},27$ de substance diluée à 50^{cc} dans le benzène donnait une déviation de $+ 0° 21'$, pour 50^{cm}. D'où l'on déduit $[\alpha]_D = + 0°,47$.

Sulfocyanate d'amyle. — Échantillon de même provenance; point d'ébullition : 196°-198°.

Une solution préparée avec $5^{gr},99$ de substance diluée à 50^{cc} dans l'acétone donnait une déviation de $+ 1°,2'$ pour 50^{cm}. D'où $[\alpha]_D = + 1°,07$.

Éthers amyliques. — Ces éthers ont été préparés en dissolvant le sodium à froid dans un excès d'alcool amylique (1 partie de sodium pour 40 parties d'alcool), en ajoutant à cette solution d'amylate de sodium la quantité calculée de chlorure de bromure ou d'iodure alcoolique (soit l'iodure de méthyle ICH^3, le bromure d'éthyle BrC^2H^5, le chlorure de benzyle $ClCH^2.C^6H^5$) et en chauffant ensuite légèrement le mélange.

On reprend ensuite par l'eau, qui dissout le sel de soude (NaCl, NaBr, NaI); on sèche et on distille.

---

(1) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 318.

Oxyde de méthylamyle. — Point d'ébullition : 90°-95° ; $\alpha_D = + 0° 7'$.

Oxyde d'éthylamyle. — Point d'ébullition : 110°-111° ; $\alpha_D = + 0° 12'$.

La séparation complète de l'alcool amylique par distillation fractionnée est très difficile à effectuer. Après avoir répété l'opération plusieurs fois avec un appareil Le Bel-Henninger à cinq boules, le liquide était encore très faiblement lévogyre.

Ce n'est que par un traitement à froid par l'acide sulfurique (qui dissout l'alcool amylique, en décomposant une certaine quantité d'éther) que je suis parvenu à obtenir le produit donnant au polarimètre la déviation ci-dessus.

Oxyde de benzylamyle. — Point d'ébullition : 232°-233° ; $\alpha_D = + 0° 53'$.

Un échantillon d'oxyde de benzylamyle préparé au laboratoire de M. Barbier à Lyon a donné : point d'ébullition : 228°-232° ; $\alpha_D = + 1° 2'$.

Oxyde d'amyle. — L'échantillon que j'ai examiné provient également du laboratoire de M. Barbier, qui a bien voulu me laisser examiner divers produits amyliques de sa collection. Je tiens à lui en exprimer ici toute ma reconnaissance.

Point d'ébullition : 169°-171° ; $\alpha_D = + 0° 22'$.

L'éther amylique a déjà été mentionné comme dextrogyre [1].

L'oxyde d'amyle actif est caractérisé par deux carbones asymétriques.

Ces deux atomes présentent la même dissymétrie. Donc leurs effets optiques doivent s'ajouter de même que pour l'acide tartrique.

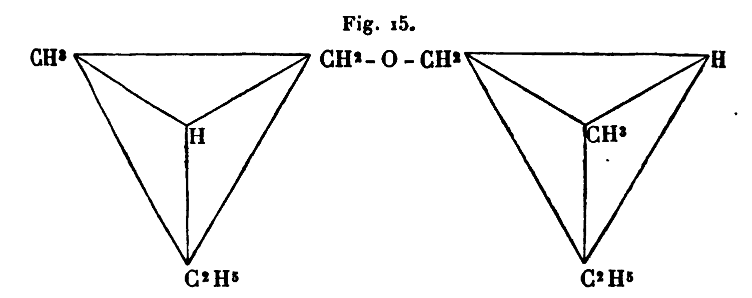
Le fait est du reste évident si l'on admet, comme je l'ai

---

[1] *Dictionnaire de Wurtz*, premier supplément, p. 132.

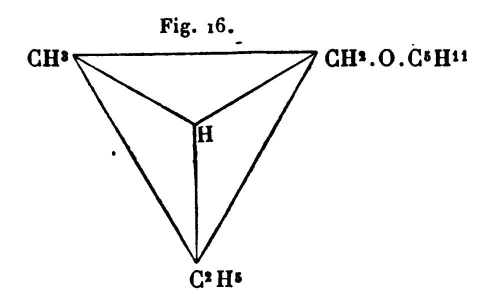
supposé, que la dissymétrie du carbone dépend avant tout des quatre masses substituantes. Dans ce cas, l'un quel-

Fig. 15.



conque des atomes asymétriques de l'éther amylique est représenté par le schéma

Fig. 16.



Dans l'évaluation de la dissymétrie du carbone asymétrique représenté par la *fig.* 16, le groupe $CH^2O.C^5H^{11}$ n'intervient que par sa masse et nullement par sa dissymétrie propre. Les choses se passent donc comme si le groupe C^5H^{11} était lui-même inactif.

Ce qui vient d'être dit de l'un des carbones asymétriques de l'éther amylique s'applique évidemment à l'autre, de sorte que ce composé doit être dextrogyre par chacun de ses deux carbones asymétriques. De toute manière, il ne peut donc être que dextrogyre.

Oxyde d'isobutylamyle. — Échantillon du laboratoire de M. Barbier.

Point d'ébullition : 145°-147°; $\alpha_D = + 0°5'$.

La préparation des oxydes d'amyle actifs se ferait aussi facilement à partir du chlorure ou bromure ou iodure d'amyle réagissant sur les composés CH^3ONa, C^2H^5ONa, etc. La séparation du corps actif n'en serait que plus commode.

Si j'ai choisi le mode de préparation inverse, c'est que je tenais à démontrer que, contrairement à l'opinion généralement admise (1), l'amylate de sodium formé à basse température n'est pas inactif, puisqu'il se transforme en éthers mixtes actifs.

Je ne suis pas parvenu à préparer l'amylate de sodium dans un milieu où il soit en même temps assez stable et assez soluble pour déterminer le signe de son pouvoir rotatoire. J'ai seulement pu constater que l'alcool amylique dans lequel on a dissous un peu de sodium, à basse température, est un peu moins actif que l'alcool primitif.

Formiate d'amyle. — Point d'ébullition : 123°,5-124°,5; $\alpha_D = + 0°10'$.

Acétate d'amyle. — Point d'ébullition : 139°-140°; $\alpha_D = + 1°29'$.

Chloro-acétate d'amyle. — Point d'ébullition : 190°-193°; $\alpha_D = + 1°35'$.

Propionate d'amyle. — Point d'ébullition : 160°-161°; $\alpha_D = + 1°24'$.

Butyrate d'amyle. — Dextrogyre d'après Pierre et Puchot (2).

Benzoate d'amyle. — Point d'ébullition : 254°-257°; $\alpha_D = + 2°15'$.

Se racémise pendant la distillation, car le même produit redistillé ne donnait plus que la déviation : $\alpha_D = + 1°20'$.

Tous ces éthers, dérivés des acides gras, ont été préparés

---

(1) Voir, par exemple, BEILSTEIN, *Handb. d. org. Chemie*, 2e édition, t. I, p. 245.

(2) PIERRE et PUCHOT, *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1332. Je ne transcris pas ces observations, faites au saccharimètre Soleil.

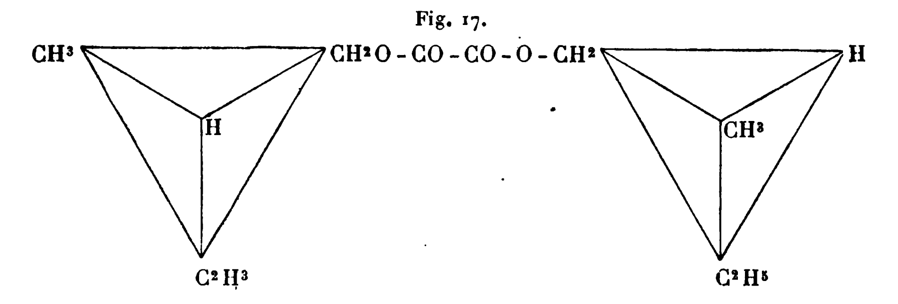
en chauffant au bain-marie un mélange d'alcool et d'acide, en présence d'une trace d'acide sulfurique. Seul, le benzoate d'amyle a été obtenu par réaction du chlorure de benzoyle sur l'alcool.

Indépendamment de ces éthers que j'ai préparés moi-même, j'ai encore examiné les trois éthers suivants, provenant de la maison Poulenc frères.

Oxalate d'amyle. — Point d'ébullition : 263°-266°; $\alpha_D = + 2° 40'$.

L'oxalate d'amyle actif est caractérisé par deux atomes de carbone asymétriques (*fig.* 17) :

Fig. 17.



Ces deux atomes de carbone sont de même asymétrie, de telle sorte que leurs effets optiques s'ajoutent simplement, comme dans le cas de l'acide tartrique.

Nitrite d'amyle. — Point d'ébullition : 96°-98°; $\alpha_D = +0° 35'$.

Nitrate d'amyle. — $\alpha_D = + 1° 12'$.

Acide amyle-sulfurique. — Obtenu en faisant réagir à froid des poids égaux d'alcool amylique et d'acide sulfurique concentré. On verse ensuite dans l'eau et l'on purifie par cristallisation du sel de baryum.

L'acide actif est dextrogyre, d'après les observations faites sur ses solutions aqueuses. Il en est de même des sels métalliques.

Bien que ce résultat soit conforme à ce que la théorie

fait prévoir, je ne le donne que sous toutes réserves. Les pouvoirs rotatoires des corps en solution dans l'eau paraissent soumis à de grandes variations, qui ont certainement pour cause la formation d'hydrates et la dissociation des sels.

Chlorure de valéryle. — Préparé par la méthode de M. Béchamp, en faisant réagir à froid le trichlorure de phosphore en quantité calculée sur l'acide valérique desséché. On décante le chlorure formé et l'on distille. Il reste dans le ballon une petite quantité d'un produit brun rouge, qui n'a pas été étudié autrement. Point d'ébullition : $\alpha_D = + 1^\circ 0'$.

L'acide valérique employé tournait de $\alpha_D = + 2^\circ 3'$.

Valéraldoxime.— Préparée par la méthode usuelle ([1]). Point d'ébullition : 160°-162°; $\alpha_D = + 0^\circ 45'$. L'aldéhyde isovalérique employée tournait de $\alpha_D = + 0^\circ 42'$.

Acide valérique. — Des différentes méthodes proposées pour transformer l'alcool amylique en acide valérique, c'est celle de Pierre et Puchot ([2]) qui donne le meilleur rendement, en ce sens qu'on peut retirer tout l'alcool amylique non transformé.

Lorsqu'on oxyde à chaud par le mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, on ne peut éviter : 1° la formation du valérate d'amyle due à l'action éthérifiante de l'acide sulfurique; 2° la combustion d'une partie de l'acide valérique formé (Erlenmeyer). C'est ce qui explique pourquoi le rendement est toujours inférieur à ce que demande la théorie. Ainsi, dans une opération où l'on traitait 125gr d'alcool amylique, on a obtenu 35gr de valérate d'amyle et 41gr d'acide valérique.

Ce dernier, rectifié, passait à 173°-176°; $\alpha_D = + 5^\circ 6'$.

([1]) PETRACZEK, *Chem. Ber.*, t. XIV, p. 829.

([2]) PIERRE et PUCHOT, *Ann. de Chim. et Phys.*, 4e série, t. XXIX, p. 229.

L'acide valérique actif a été l'objet de plusieurs observations polarimétriques antérieures, dues à Pierre et Puchot [1], à MM. Erlenmeyer et Hell [2]. Ces derniers ont eu entre les mains un échantillon, préparé par oxydation de l'alcool amylique, qui donnait une déviation de $\alpha_D = +9°44'$.

Parmi les dérivés de l'acide valérique que j'ai examinés, plusieurs ont été préparés avec un produit du commerce qui donnait une déviation $\alpha_D = +2°3'$.

Valérate de méthyle. — Ce produit, ainsi que les deux suivants, provenait de la maison Poulenc frères. $\alpha_D = +3°49'$.

Valérate d'éthyle. — $\alpha_D = +2°15'$.

Valérate d'isobutyle. — $\alpha_D = +2°28'$.

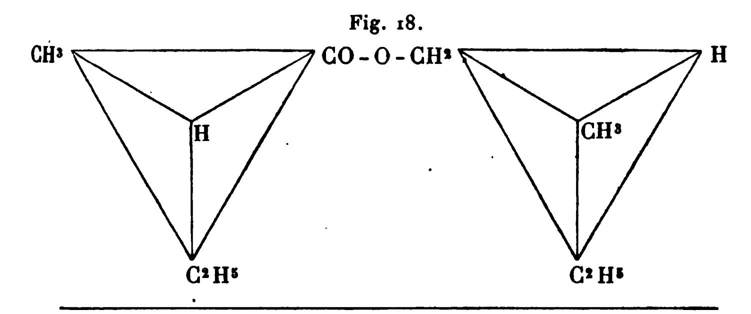
Valérate d'allyle. — Produit de la collection de M. Barbier. Point d'ébullition : 152°-154°; $\alpha_D = +0°13'$.

Valérate d'amyle. — Préparé avec l'acide ($\alpha_D = +2°3'$). Point d'ébullition : 188°-190°; $\alpha_D = +2°32'$.

Le valérate d'amyle formé pendant l'oxydation de l'alcool amylique en acide valérique ($\alpha_D = +5°6'$) donnait une déviation de : $\alpha_D = +5°55'$.

Le valérate d'amyle est caractérisé par deux atomes C asymétriques différents (*fig.* 18) :

Fig. 18.



(1) PIERRE et PUCHOT, *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1332. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (*loc. cit.*).

(2) ERLENMEYER et HELL, *Liebig's Annalen*, t. CLX, p. 257.

Ces deux atomes C doivent être dissymétriques droits. En effet, l'atome asymétrique de l'acide valérique serait dextrogyre dans le cas où le radical alcoolique amyle serait inactif; de même le carbone asymétrique de ce dernier serait dextrogyre dans le cas où le radical valéryle serait inactif. Le pouvoir rotatoire dextrogyre de la molécule de valérate d'amyle a donc une double raison d'être.

Valérate d'aniline. — Je n'ai pas isolé le valérate d'aniline. J'ai simplement constaté qu'un poids de $2^{gr},984$ d'acide valérique dilué à 50^{cc} au moyen d'un mélange à volumes égaux de benzène et d'aniline a fourni une solution active, qui tournait de $+ 0^{\circ} 20'$ pour une épaisseur de 20^{cm}.

Valérate de diisobutylamine. — A $7^{gr},538$ d'acide valérique, dissous dans 20^{cc} de benzène, on a ajouté 10^{cc} de diisobutylamine fraîchement distillée, et de nouveau du benzène pour ramener le volume total à 50^{cc}. Cette solution donnait une déviation de $+ 1^{\circ} 7'$ pour une colonne de liquide de 50^{cm}.

Dérivés de l'amylamine. — L'amylamine active et ses dérivés ont fait l'objet d'une étude complète de M. Plimpton [1].

Au moyen d'un alcool amylique qui tournait de $- 4^{\circ}$ pour 10^{cm}, ce savant a préparé une amylamine active : $\alpha_D = - 3^{\circ} 5'$ à $- 3^{\circ} 30'$.

La solution très concentrée obtenue en neutralisant cette base par l'acide chlorhydrique tournait de $+ 0^{\circ} 30'$ pour 15^{cm}.

La diamylamine active, résultant de l'action du bromure d'amyle actif sur l'amylamine active, donnait une déviation de : $\alpha_D = + 5^{\circ} 15'$.

---

(1) PLIMPTON, *Comptes rendus,* t. XCII, p. 531 et 883. — *Chem. Soc.,* t. XXXIX, p. 332.

Son chlorhydrate en solution dans l'eau ($0^{gr},0784$ par gramme de solution) était aussi dextrogyre, soit $\alpha_D = +1°$, d'où M. Plimpton déduit $[\alpha]_D = +12°,7$.

La triamylamine active, enfin, a donné $\alpha_D = +44°$; son chlorhydrate en solution aqueuse s'est aussi comporté comme dextrogyre.

Telles sont les observations faites par M. Plimpton. J'ajoute que, pour les sels en solution dans l'eau, il convient de faire les mêmes réserves que celles formulées dans le cas de l'acide amyle-sulfurique. C'est pourquoi je me suis décidé à examiner aussi les propriétés optiques d'autres sels d'amylamine qui peuvent être étudiés dans des conditions plus favorables.

Formiate, propionate et valérate d'amylamine. — Je me suis servi, dans ce but, d'un échantillon d'amylamine active, fort obligeamment mis à ma disposition par M. Le Bel. La déviation polarimétrique de ce produit était de — $2°$ pour 20^{cm}.

Avec l'idée d'éviter la formation d'hydrates et la dissociation possible des sels, j'ai dissous la base active dans un grand excès d'acide formique, ou propionique, ou valérique.

Formiate. — Un mélange de $24^{gr},33$ acide formique et de $6^{gr},80$ amylamine a donné au polarimètre une déviation de $+ 0° 13'$ pour 20^{cm}.

Propionate. — Un mélange de 3^{gr} amylamine et de $17^{gr},63$ acide propionique tournait de $+ 0° 8'$ pour 20^{cm}.

Valérate. — Un mélange formé de $17^{gr},80$ acide valérique ($\alpha_D = + 2° 3'$) et de $1^{gr},58$ amylamine tournait de $3° 46'$ pour 20^{cm}.

Cette dernière expérience n'est peut-être pas très concluante, en ce sens que le valérate d'amylamine pourrait fort bien être faiblement lévogyre, sans que ce caractère soit révélé par l'observation polarimétrique cidessus.

Dans tous les cas, le caractère dextrogyre du formiate et du propionate me paraît bien établi. Il est vrai que les lectures angulaires sont relatives à de très petits nombres. Mais les liquides étaient très limpides, ce qui permettait une grande exactitude de pointé. En outre, des observations faites à de longs intervalles ont toujours donné le même résultat, à 1′ ou 2′ près.

Oxypropylène-diamylamine. — Produit de la collection de M. Barbier, préparé par M. Lorisse.

Ce produit contenait une certaine quantité de dérivé actif, car il donnait au polarimètre une déviation de $+4^\circ 19'$ pour 20^{cm}.

Remarque. — Il y aurait à faire, au sujet des amylamines, des observations du même genre que celles faites à propos de l'éther amylique, de l'oxalate d'amyle. La diamylamine, la triamylamine, etc., sont en effet caractérisées par deux et trois carbones asymétriques, qui doivent tous être dextrogyres pour les mêmes raisons que celles qui ont été développées plus haut.

Dichloroamylamine $C^5H^{11}.AzCl^2$. — M. A. Berg, de Marseille, ayant eu l'obligeance de mettre à ma disposition une certaine quantité de ce produit (¹), j'ai pu examiner son activité optique. Ce corps étant très instable, il faut avoir soin de le filtrer sur de la laine de verre quelques instants avant de procéder à l'observation polarimétrique; sinon, les cristaux qui sont en suspension dans la liqueur ne laissent pas passer assez de lumière pour faire une bonne lecture. En prenant ces précautions, j'ai trouvé $\alpha_D = +2^\circ 6'$.

La chlorodiamylamine, préparée aussi par M. Berg, s'est montrée absolument inactive. Ce composé a donc été racémisé pendant sa préparation.

(¹) Ce corps a été décrit par M. Berg, *Bull. Soc. chim.* (3), t. III, p. 685.

Éthylamyle, diamyle. — Ces deux corps ont été préparés par M. Just [1], à partir d'un iodure d'amyle actif dont le pouvoir rotatoire était $[\alpha]_D = +2,43$. Cet iodure contenait donc une forte proportion de dérivés inactifs, M. Le Bel ayant trouvé

$$[\alpha]_D = + \frac{8^\circ 20'}{1,54} = +5,37.$$

Voici les rotations observées par M. Just, pour une longueur de 20^{cm} :

Éthylamyle..........	$+5^\circ,39$
Diamyle............	$+12^\circ,97$

Amylbenzène ou *phénylamyle.* — J'ai préparé une petite quantité de ce produit par la réaction du bromure d'amyle sur le bromobenzène en présence du sodium (méthode Fittig), et j'ai trouvé $\alpha_D = +1^\circ 4'$.

L'amylbenzène, préparé par la méthode de MM. Friedel et Crafts, est inactif, ainsi que j'ai pu m'en assurer sur un échantillon que M. Tissier a bien voulu mettre à ma disposition. Il faut en chercher la raison dans la transposition moléculaire que subit le bromure d'amyle en présence du chlorure d'aluminium.

Cas particuliers : 1° *Aldéhyde amylique ou valérique*

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \Big> C \Big< \begin{matrix} H \\ CHO \end{matrix}.$$

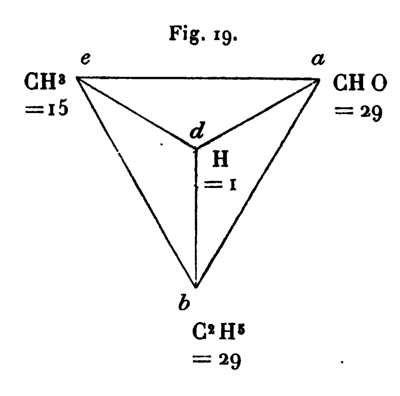
— Si nous supposons les quatre masses H, CH^3, C^2H^5 et CHO concentrées aux quatre sommets du tétraèdre régulier (*fig.* 19), les masses CHO et C^2H^5 étant rigoureusement égales (29), le centre de gravité devrait se trouver sur le plan de symétrie coupant l'arête CHO-C^2H^5 ; par conséquent, l'aldéhyde valérique devrait être inactive.

---

(1) Just, *Liebig's Annalen*, t. CCXX, p. 157.

L'expérience prouve qu'il n'en est rien, que cette aldéhyde est, au contraire, dextrogyre. Il faut donc en conclure que l'hypothèse qui consiste à supposer les masses rigoureusement concentrées aux sommets du tétraèdre cesse

Fig. 19.

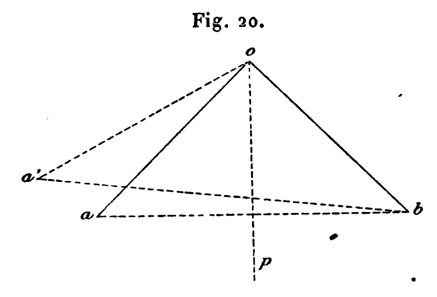


d'être applicable lorsque deux de ces masses sont à peu près de même grandeur. Cette hypothèse est suffisante lorsque les masses sont assez différentes les unes des autres, comme c'est le cas de tous les exemples précédents. Mais on conçoit très bien que, même au point de vue purement schématique, on ne puisse admettre que les masses soient rigoureusement concentrées aux quatre sommets du tétraèdre. Elles doivent, au contraire, se trouver à des distances variables suivant la nature des groupes, de telle sorte qu'en appelant, par exemple, D et D′ les distances comprises entre les centres de gravité de CHO et de C^2H^5 et le centre de figure du tétraèdre, on ait, dans le cas de l'aldéhyde valérique, $D \times 29 > D' \times 29$, ou, ce qui revient au même, $D > D'$.

Mais l'existence du pouvoir rotatoire de ce composé peut encore se concevoir d'une autre manière : soient *oa* et *ob* les droites menées du centre de figure *o* du tétraèdre aux sommets *a* et *b* occupés par les groupes CHO et C^2H^5.

Soit *op* la trace du plan de symétrie coupant le milieu de l'arête *ab*.

Fig. 20.



A supposer même que les distances D et D' soient rigoureusement égales, les masses en *a* et *b* étant elles-mêmes égales ($CHO = C^2H^5 = 29$), on voit qu'il suffirait d'un petit déplacement de *a* en *a'* pour que le centre de gravité de la molécule ne se trouve plus sur le plan *op*, et pour qu'il y ait, par conséquent, activité optique.

Admettre la possibilité de semblables déplacements revient à considérer comme déformable le tétraèdre régulier schématique du carbone asymétrique. Or c'est précisément une des conclusions qui ressort d'une des dernières publications de M. Le Bel (1) ainsi que de l'existence des corps en chaînes fermées, dont on ne peut concevoir les formules stéréochimiques qu'en supposant le tétraèdre déformable [M. Baeyer (2)].

J'ai l'intention de soumettre à une étude plus approfondie les corps, tels que l'aldéhyde valérique, qui ne suivent pas la règle générale sous sa forme la plus simple en supposant les masses concentrées aux quatre sommets du tétraèdre schématique.

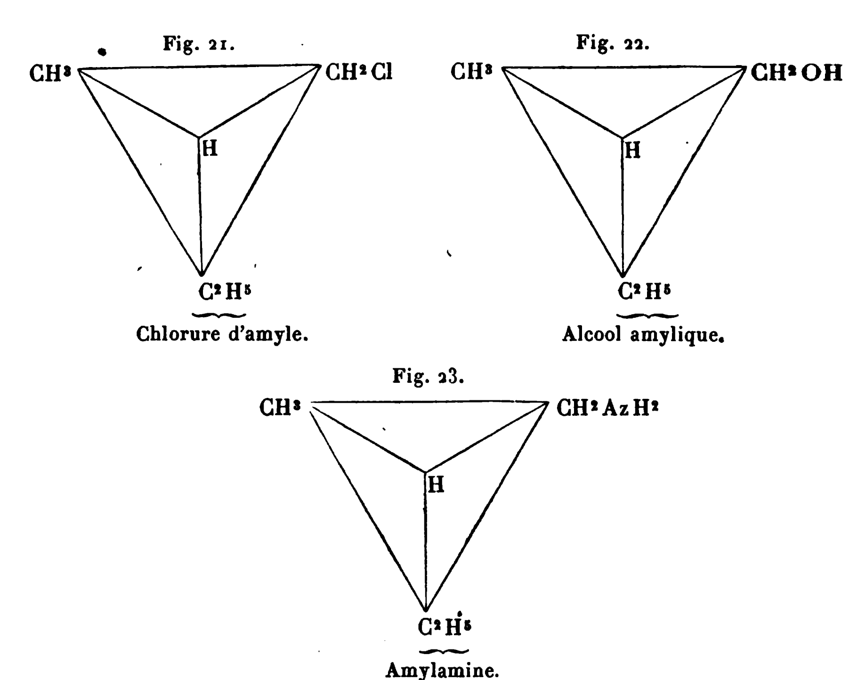
Je me borne pour le moment à faire remarquer que ces exceptions peuvent disparaître à la condition d'admettre :

---

(1) Le Bel, *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. III, p. 788; 1890.
(2) Baeyer, *Chem. Ber.*, t. XVIII, p. 2278.

1° que les masses ne sont pas rigoureusement concentrées aux sommets du tétraèdre, mais à des distances données de ces sommets, distances dont on peut se faire une idée relative par la théorie des volumes moléculaires; 2° que le tétraèdre régulier schématique peut être déformé par suite des attractions ou répulsions mutuelles que les divers groupes exercent les uns sur les autres.

2° et 3° *Alcool amylique actif et amylamine active.* — Ces deux composés peuvent être regardés comme dérivant du chlorure d'amyle actif (*fig.* 21) dont le groupe CH^2Cl aurait été remplacé successivement par $CH^2.OH$ et $CH^2.AzH^2$, de masses 31 et 30 (*fig.* 22, 23).



Chlorure d'amyle.

Alcool amylique.

Amylamine.

Ces deux masses sont encore supérieures à celle du groupe $C^2H^5 = 29$; par conséquent, si elles étaient réellement concentrées aux sommets du tétraèdre, l'alcool amy-

lique et l'amylamine devraient être dextrogyres comme le chlorure.

Les masses $CH^2.OH = 31$ et $CH^2.AzH^2 = 30$ sont très voisines de $C^2H^5 = 29$. On se trouve donc dans le cas où les deux causes perturbatrices de la loi simple peuvent apparaître, comme pour l'aldéhyde valérique. Et de fait, il suffit de surcharger un peu le groupe CH^2OH, pour que le pouvoir rotatoire redevienne franchement dextrogyre. Ainsi, si l'on remplace CH^2OH par les groupes de masses les plus rapprochées de 31, tels que

$$CH^2.OCH^3 = 45$$

(oxyde de méthylamyle) et $CH^2.SH = 47$ (mercaptan amylique), les dérivés ainsi obtenus sont dextrogyres.

Déviations polarimétriques. — L'alcool amylique de M. Le Bel (¹) donnait une déviation de $\alpha_D = -4°38'$. C'est le produit le plus actif qui ait été obtenu répondant à la formule

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow & & \nearrow H \\ & C & \\ C^2H^5 \nearrow & & \searrow CH^2OH \end{matrix}.$$

M. Plimpton (²) a préparé un produit qui a donné $\alpha_D = -4°$ et qui lui a servi à préparer l'amylamine $\alpha_D = -3°30'$ à $-3°-5'$.

MM. Erlenmeyer et Hell (³) ont obtenu l'aldéhyde valérique active donnant une déviation de $+4°,2$ à $4°,6$ pour 50^{cm}.

Je me suis demandé si l'aldéhyde valérique devait peut-être son pouvoir rotatoire dextrogyre à la présence de produits polymérisés formés lorsqu'on décompose et distille avec l'acide sulfurique la combinaison bisulfitique de cette aldéhyde, ou bien aussi à la présence de valérate

(¹) Le Bel, *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. III, p. 788.
(²) Plimpton, *Chem. Soc. Trans.*, t. XXXIX, p. 332.
(³) Erlenmeyer et Hell, *Liebig's Ann.*, t. CLX, p. 257.

d'amyle (dextrogyre) qui se forme toujours en même temps. J'ai donc répété la préparation de l'aldéhyde valérique en opérant à peu près d'après les indications de Kolbe et Guthrie (1). Ce procédé consiste à oxyder l'alcool amylique par le mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, en solution très étendue; à distiller par entraînement de vapeurs d'eau les produits de la réaction. On obtient ainsi un liquide insoluble dans l'eau dont on élimine l'acide valérianique par un traitement à la soude étendue. L'addition de bisulfite de sodium précipite l'aldéhyde sous forme de combinaison $C^5H^{10}O.NaHSO^3$, qui a été lavée à l'alcool et à l'éther, puis agitée à plusieurs reprises avec ce dernier dissolvant pour en retirer complètement tout le valérate d'amyle mécaniquement retenu.

Au lieu de distiller la combinaison bisulfitique avec l'acide sulfurique étendu, opération qui pourrait provoquer un commencement de polymérisation, on l'a décomposée par l'acide étendu, à froid, en présence de divers dissolvants organiques en excès : benzène, chloroforme et éther.

En agitant soigneusement, l'aldéhyde passe dans le dissolvant au fur et à mesure qu'elle est mise en liberté; elle échappe ainsi, autant que faire se peut, à l'action polymérisante de l'acide. Les solutions organiques, examinées immédiatement au polarimètre, se sont toutes montrées dextrogyres. D'où je conclus que l'aldéhyde valérique est bien dextrogyre de sa nature.

II. — Dérivés amyliques secondaires.

M. Le Bel (2) a obtenu un alcool amylique secondaire actif

$$\begin{matrix} C^3H^7 & & OH \\ & \rangle C \langle & \\ H & & CH^3 \end{matrix}$$

(1) Kolbe et Guthrie, *Liebig's Ann.*, t. CIX, p. 296.

(2) Le Bel, *Bull. Soc. Chim.*, 2e série, t. XXXIII, p. 106; 1880.

en soumettant à l'action de moisissures le produit inactif formé par hydrogénation du méthylebutyryle de M. Friedel. Le dérivé actif ainsi obtenu tournait de $-8^\circ 7'$ pour 22^{cm}.

Une partie de ce produit a été transformée en iodure correspondant

$$\begin{matrix} C^3H^7 \diagdown & & \diagup I \\ & C & \\ H \diagup & & \diagdown CH^3 \end{matrix},$$

lequel s'est trouvé dextrogyre, avec une déviation $\alpha_D = + 1^\circ 8'$.

Une certaine quantité d'alcool actif ayant été mise à ma disposition par M. Le Bel, — auquel j'exprime ici toute ma reconnaissance, — j'ai cherché à le transformer en chlorure. En raison du petit volume de liquide dont je disposais, j'ai été obligé d'opérer en solution chloroformique, soit, pour une première expérience, 2^{gr} d'alcool dans 25^{cc} $CHCl^3$. Après avoir fait réagir le pentachlorure de phosphore, on décante le liquide chloroformique, on le lave à l'eau additionnée de K^2CO^3, on le sèche enfin sur du K^2CO^3 sec. Le liquide a donné une déviation de $-0^\circ 22'$ pour 20^{cm}.

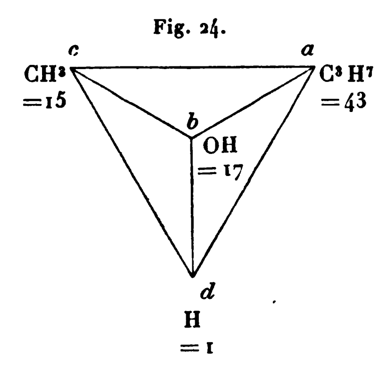
Au moyen d'un petit appareil Le Bel et Henninger à cinq boules, j'ai essayé d'isoler le chlorure d'amyle secondaire, mais sans succès. Les liquides distillés réunis ont été traités par l'acide sulfurique pour éliminer l'alcool non transformé se trouvant dans le mélange. Les diverses manipulations ayant réduit le volume de chloroforme de façon à le rendre insuffisant pour une observation polarimétrique, on a dû rajouter une nouvelle quantité de chloroforme, et le liquide ainsi obtenu donnait encore une déviation de $-0^\circ 5'$ pour 20^{cm}. Cette expérience, répétée une seconde fois à peu près dans les mêmes conditions, a conduit à des résultats semblables.

De ces faits, que je donne avec des réserves formelles, puisque je n'ai pu isoler le chlorure pur, je crois ce-

pendant pouvoir conclure que ce composé est lévogyre.

Or, si l'on se reporte maintenant au schéma (*fig.* 24) qui représente l'alcool amylique secondaire, on voit que, lorsqu'on remplace le groupe OH = 17 par Cl = 35,5, le centre

Fig. 24.



de gravité de la molécule reste des mêmes côtés des plans *ba*, *bc* et *bd*. Par conséquent le chlorure d'amyle secondaire doit être de même signe que l'alcool, soit lévogyre.

Mais, si l'on remplace OH = 17 par I = 127, le centre de gravité de la molécule reste des mêmes côtés des plans *bc* et *bd*, tandis qu'il passe du côté *a* au côté *b* du plan *ba*. Par conséquent l'iodure doit être dextrogyre.

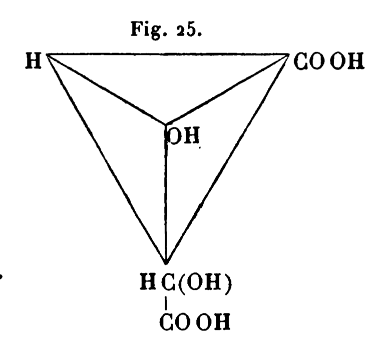
Il y a donc là une confirmation très satisfaisante des deux premières lois du pouvoir rotatoire.

Cette confirmation est d'autant plus importante que les groupes substitués sont, à part l'hydroxyle OH, des éléments simples I et Cl, liés directement au carbone asymétrique. Dans ce cas on peut donc écarter l'objection que l'on pourrait tirer du fait que, dans les exemples mentionnés jusqu'à présent, on ne connaît pas la position exacte occupée par des groupes d'une nature aussi complexe que l'acétyle, le chloracéthyle, le benzoyle, etc., etc.

III. — Dérivés de l'acide tartrique.

L'acide tartrique est caractérisé par deux atomes C asymétriques identiquement constitués. Il suffit donc d'en examiner un seul (*fig.* 25).

Fig. 25.



Pouvoir rotatoire de l'acide tartrique. — On ne connaît pas exactement le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique ordinaire connu et décrit partout sous le nom d'*acide droit*.

Quelques auteurs l'ont regardé comme lévogyre, en se fondant sur les observations suivantes de Biot (¹) :

Le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique en solution aqueuse diminue à mesure que l'on considère des liqueurs plus concentrées, de telle sorte que, en désignant par e le poids d'eau contenu dans *une* partie de solution, on peut le représenter par la formule (Biot)

$$[\alpha]_j = -1,1799 + 14,315 e.$$

Par extrapolation, cette formule conduit à $[\alpha]_j = 0$ pour $e = 0,0824$, soit pour une solution contenant 91,8

(¹) Biot, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XV, p. 108.

pour 100 d'acide tartrique. Enfin, pour $e = 0$, on trouve

$$[\alpha]_j = -1,2$$

comme pouvoir rotatoire de l'acide tartrique pur.

Ce résultat a paru confirmé par l'expérience lorsque Biot constata, en 1849, que l'acide tartrique, coulé en plaque, était lévogyre et donnait une déviation de $-2°$ à la température de $+15°$ pour une épaisseur de 7^{cm}.

Tels sont les deux faits sur lesquels plusieurs auteurs se sont basés pour regarder l'acide tartrique comme lévogyre. Ce mode d'argumentation me paraît cependant présenter de graves objections :

1° Le maximum de concentration des solutions étudiées par Biot correspondait à une teneur de 35,7 pour 100 d'acide. L'extrapolation que l'on est obligé de faire pour calculer le pouvoir rotatoire de l'acide pur (soit d'une solution à 100 pour 100) n'est pas de celles qu'on peut admettre aujourd'hui.

2° Lorsqu'on coule l'acide tartrique en plaque, il est possible, si ce n'est même très probable, qu'il se forme, tout au moins partiellement, des anhydrides internes dont la constitution n'a pas encore été élucidée, mais dont l'existence est rendue certaine par les travaux de Laurent et de Gerhardt, de M. Fremy et de M. Schiff (1). Rien ne prouve donc que le caractère lévogyre de ces plaques ne soit pas dû à la présence de ces anhydrides internes.

Dans ces conditions, les seules mesures qui donnent des indications précises sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique sont celles de M. Landolt (2) et de M. Pribram (3).

Si l'on ajoute à des solutions aqueuses d'acide tartrique

(1) *Voir* l'analyse de ces travaux : BEILSTEIN, *Handbuch der org. Chemie*, 2e édition, t. I, p. 677.

(2) LANDOLT, *Chem. Ber.*, t. XIII, p. 2230; 1880.

(3) PRIBRAM, *Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien* (*Mathem.-naturw. Classe*), t. XCVII, p. 460; 1888. — *Chem. Ber.*, t. XXII, p. 6.

des quantités croissantes d'acide sulfurique, le pouvoir rotatoire diminue (Landolt). Il est probable que ce résultat est dû à la décomposition des hydrates par l'acide sulfurique, décomposition qui tend à devenir d'autant plus complète que la quantité d'acide sulfurique ajoutée est plus considérable.

Je transcris ici les résultats de M. Landolt qui mettent ce fait en évidence :

1 mol. $C^4H^6O^6$	+ 50 mol. H^2O	+ 0 mol. H^2SO^4..	$[\alpha]_D = +13°,12$
1 »	+ 50 »	+ 2 » ..	$[\alpha]_D = +10,56$
1 »	+ 50 »	+ 4 » ..	$[\alpha]_D = + 8,27$
1 »	+ 50 »	+ 6 » ..	$[\alpha]_D = + 6,11$

Enfin, une solution contenant 6 parties $C^4H^6O^6$ + 69,8 parties H^3SO^4 + 24,21 parties H^2O a donné $[\alpha]_D = +2°,35$.

L'addition d'acide acétique a conduit à des résultats analogues.

De son côté, M. Pribram a constaté que le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ de l'acide tartrique dissous dans l'eau diminue à mesure que les solutions aqueuses deviennent de plus en plus riches en acétone, ou en alcools (méthylique, éthylique, propylique normal, isopropylique, allylique), ou en acides gras (formique, acétique, propionique, mono, di et trichloracétique).

Il résulte, d'autre part, des travaux des mêmes savants, que l'acide tartrique est dextrogyre ou lévogyre dans les dissolvants ci-après :

	Déviations.		
	°	°	dm
Alcool éthylique (P.)	—0,38	»	2
*Alcool méthylique (L.)	+0,47	»	2,2
*Acétone (L.)	+0,51 à	+0,26	2
$C^2H^5.OH$ + hydrocarbures arom. (P.)	—0,41 à	—0,79	2
$C^2H^5.OH$ + alcools supérieurs (1) (P.)	+0,23 à	+0,26	2

(1) Avec l'alcool octylique, la déviation observée est — 0°,07; l'in-

	Déviations.	
	° °	dm
$C^2H^5.OH$ + corps halogénés (P.).....	—0,81 à —0,36	2
$C^2H^5.OH$ + corps nitrés ([1]) (P.).......	+0,32 à +0,31	2
Acétone + éther (L.).................	—0,16	»
Acétone + chloroforme (L.)...........	—0,2	»

Les observations de M. Pribram se rapportent à des dissolutions contenant 5^{gr} de substance dans 100^{cc} de solution. Les deux mesures de M. Landolt, marquée du signe *, sont relatives à des solutions contenant de 15 à 21 pour 100 d'acide tartrique.

Ce sont, sans aucun doute, ces deux observations auxquelles il convient de donner le plus de poids, car on sait, par des recherches minutieuses de M. Landolt ([2]), que le pouvoir rotatoire des corps dissous s'écarte d'autant plus de la valeur mesurée sur la substance pure que les dissolutions employées sont plus étendues.

La conclusion à tirer de ces diverses observations est donc que l'acide tartrique a un pouvoir rotatoire très voisin de zéro, probablement dextrogyre.

Ce point étant admis, voyons comment vont se comporter les dérivés de l'acide tartrique.

Tartrates métalliques. — Si l'on considère un des deux carbones asymétriques identiques de l'acide tartrique (*fig.* 26), les masses des quatre groupes sont respectivement

1, 17, 45, 75.

Lorsqu'on passe de l'acide tartrique à ses sels, cela

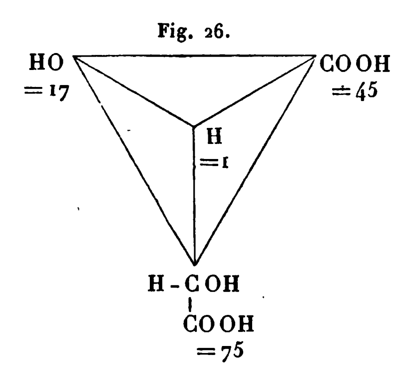
certitude du pointé peut atteindre ± 0,05, de sorte que cette observation peut être laissée provisoirement de côté.

([1]) Avec le nitrotoluène, on a observé la déviation — 0°,07.

([2]) LANDOLT, *Liebig's Annalen,* t. CLXXXIX, p. 241; 1877. On se rappelle que ces expériences consistaient à mesurer le pouvoir rotatoire de la nicotine pure ou dissoute à divers degrés de concentration dans sept dissolvants organiques.

revient à remplacer les deux groupements $CO^2H = 45$ et $C^2O^3H^3 = 75$, de masses les plus fortes, par des groupements encore plus pesants.

Fig. 26.



Par conséquent, le centre de gravité de la molécule restant des mêmes côtés des plans de symétrie, les pouvoirs rotatoires des tartrates doivent être de même signe que celui de l'acide tartrique, et cela en vertu de la première loi.

De fait, les nombres publiés pour les pouvoirs rotatoires des tartrates métalliques assignent à tous ces sels un caractère dextrogyre. Je me borne à indiquer sommairement que M. Pasteur et M. Landolt ont déterminé les constantes polarimétriques de 18 tartrates divers ([1]); que, plus récemment, M. J.-H. Long ([2]) a encore ajouté à ces observations huit déterminations relatives à des tartrates différents des 18 premiers; que, d'après cet ensemble de recherches, ces 26 tartrates sont tous dextrogyres et ont tous donné au polarimètre des déviations supérieures à celles observées avec des dissolutions de même teneur en

([1]) Ces mesures sont consignées à l'article : *Acide tartrique* (*Dictionnaire de Wurtz*).

([2]) J.-H. Long, *Amer. Journ. of Sc.*, 3e série, t. XXXVIII, p. 264. — *Chem. Soc. Abstracts*, t. LVIII, p. 313.

acide tartrique; qu'enfin, et d'une manière générale, toutes les bases élèvent le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique, fait sur lequel M. Pribram ([1]) a encore récemment insisté, en montrant que cette action appartient aussi aux bases organiques.

Les 26 sels solubles de l'acide tartrique fournissent donc une première vérification de la première loi du pouvoir rotatoire.

Il ne faut cependant pas attacher une trop grande importance à cette confirmation expérimentale.

En effet, soit que l'on se place au point de vue des idées admises actuellement par tout le monde, sur la dissociation des sels dissous dans l'eau, soit que l'on admette les idées nouvelles de M. Arrhenius sur la constitution des solutions salines, il est évident qu'on n'a pas affaire à un corps unique. En dissolvant un tartrate dans l'eau, on obtient un véritable système de corps formé, au minimum, des éléments suivants : eau, tartrate, acide tartrique libre, base libre et hydrates plus ou moins stables de ces trois derniers composés. Il est vraisemblable d'admettre que les hydrates des tartrates doivent avoir une constitution très voisine des hydrates de l'acide tartrique. Par conséquent, tout ce que l'on peut dire du pouvoir rotatoire d'un semblable système de corps, si la première loi du pouvoir rotatoire est juste, c'est qu'il doit être supérieur à celui de l'acide tartrique à concentration égale. Or c'est là le fait fondamental qui se dégage de l'expérience; c'est le seul sur lequel on puisse insister.

Éthers tartriques. — Les éthers tartriques vont, au contraire, nous fournir une vérification d'une très grande netteté. Ces composés sont pour la plupart liquides; ils distillent sans décomposition, tout au moins dans le vide, et conservent, après cette opération, leurs propriétés op-

([1]) PRIBRAM, *loc. cit.*

tiques. En un mot, ce sont de véritables *individus chimiques dissymétriques*, suivant l'expression de M. Pasteur. Leur pouvoir rotatoire a donc été mesuré directement, sans le secours d'aucun dissolvant. Voici les nombres publiés par M. A. Pictet (¹) :

	$[\alpha]_D^{20}$.
Acide tartrique (²)	+ ?
Éther méthylique	+ 2,14
» éthylique	+ 7,66
» propylique	+12,44
» isopropylique	+14,89
» isobutylique (³)	(+19,87)

On voit que, lorsqu'on remplace successivement les H des groupes COOH de l'acide tartrique par les radicaux CH^3, C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9 de masses croissantes, le centre de gravité de la molécule doit rester des mêmes côtés des plans de symétrie. Par conséquent, le pouvoir rotatoire doit rester de même signe (première loi). On peut, en outre, démontrer que le pouvoir rotatoire doit augmenter. L'expérience vérifie de la façon la plus heureuse toutes ces prévisions.

Acide dibenzoyltartrique et dérivés. — Voyons maintenant ce qui doit arriver si l'on remplace dans l'acide tartrique les deux H alcooliques par le radical benzoyle (*fig.* 27 et 28.)

(¹) A. PICTET, *Archives des Sc. phys. et nat.*, 3ᵉ série, t. VII, p. 82; Genève, 1881. — *Jahresberichte der Chemie*, 1882, p. 854.

C'est aussi de ce Mémoire que sont tirées toutes les observations polarimétriques relatives aux acides dibenzoyltartrique et diacétyltartrique.

(²) J'ai placé en tête du Tableau l'acide tartrique, regardé comme dextrogyre. Si ce dernier point laissait quelques doutes, il suffirait de rattacher les dérivés de l'acide tartrique, non pas à l'acide libre, mais à son éther méthylique.

(³) Le pouvoir rotatoire de cet éther, solide à la température ordinaire, a été déterminé à 100°. Toutes les autres observations de M. Pictet ont été effectuées à 20°.

Relativement aux plans de symétrie *ac*, *cb*, *ad*, *cd* et *db* (1), il est évident que le centre de gravité de la molécule restera des mêmes côtés de ces plans.

Fig. 27.

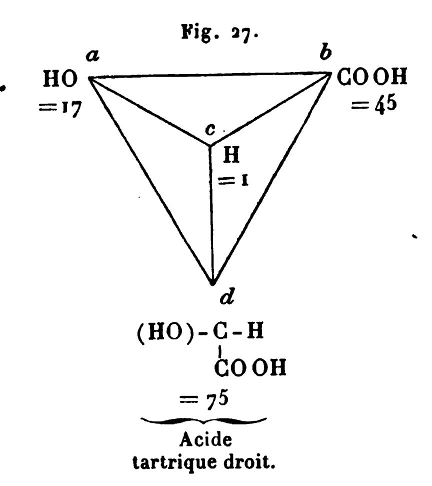
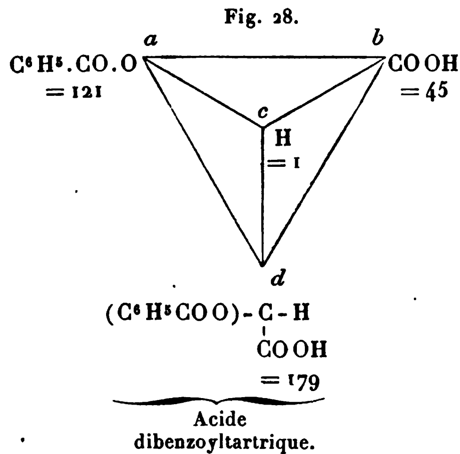


Fig. 28.



En effet, les masses maxima se trouvent, dans la *fig.* 28, des mêmes côtés de ces plans que dans la *fig.* 27.

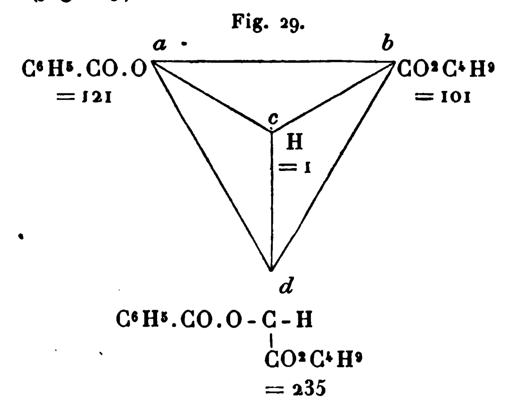
(1) On rappelle que chaque plan de symétrie est désigné par l'arête, qu'il divise en deux parties égales.

Mais, relativement au plan *ab*, la masse maximum ($COOH = 45$) se trouve du côté *b* de ce plan dans la *fig.* 27, tandis que, dans la *fig.* 28, la masse maximum ($C^6H^5.CO.O = 121$) est située du côté *a* du même plan *ab*. Le centre de gravité de la molécule d'acide dibenzoyltartrique ne sera donc pas du même côté du plan *ab* que le centre de gravité de la molécule d'acide tartrique. De là résulte, en vertu de la deuxième loi, que l'acide dibenzoyltartrique, dérivé de l'acide tartrique droit, doit être lévogyre. C'est, en effet, le cas :

	$[\alpha]_D$.
Acide dibenzoyltartrique.......	—117,68

Remplaçons maintenant les atomes H des COOH par des radicaux CH^3, C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9, ce qui revient à considérer les éthers neutres de l'acide dibenzoyltartrique. On substitue ainsi au groupe $COOH = 45$ des groupes de masses croissantes $CO^2CH^3 = 59$, $CO^2C^2H^5 = 73$, $CO^2C^3H^7 = 87$, $CO^2C^4H^9 = 101$, de telle sorte que l'éther isobutylique, par exemple, sera figuré par le schéma suivant (*fig.* 29) :

Fig. 29.



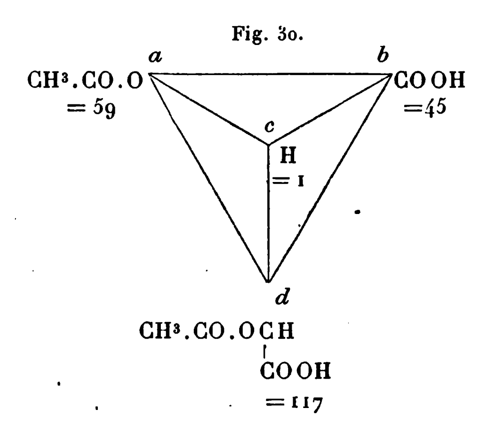
On voit que le centre de gravité de la molécule restera du même côté du plan de symétrie *ab*, soit chez l'acide

dibenzoyltartrique (*fig.* 28), soit chez son éther butylique (*fig.* 29); cependant, chez ce dernier, les masses en *a* et *b* étant dans le rapport de 121 à 101, seront plus près de se compenser que chez l'acide, les masses en *a* et *b* étant alors dans le rapport de 121 à 45. Par conséquent, les éthers de l'acide dibenzoyltartrique resteront lévogyres comme celui-ci, mais seront de moins en moins lévogyres. En réalité, il en est bien ainsi :

		$[\alpha]_D$.
Dibenzoyltartrate	de méthyle...	—88,78
»	d'éthyle.....	—60,02
»	d'isobutyle...	—41,95

Acide diacétyltartrique. — L'acide diacétyltartrique (*fig.* 30) est absolument semblable, par sa constitution, à l'acide dibenzoyltartrique (*fig.* 28).

Fig. 30.



La seule différence réside dans le fait que le groupement acétyle est de masse inférieure au groupement benzoyle. Par conséquent, l'acide diacétyltartrique sera lévogyre comme l'acide dibenzoyltartrique, mais moins lévogyre que ce dernier. De fait, on a

	$[\alpha]_D$.
Acide diacétyltartrique..........	—23,14

Si l'on considère ensuite les éthers de l'acide diacétyltartrique, on voit que les radicaux CH^3, C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9, dont on charge les carboxyles, vont faire repasser le centre de gravité de la molécule du côté *b* du plan *ab*. Par conséquent, ces éthers doivent être dextrogyres. On a, en effet :

		$[\alpha]_D$.
Diacétyltartrate	de méthyle.....	$-14,29$
»	d'éthyle.......	$+1,02$
»	de propyle....	$+6,52$
»	d'isobutyle....	$+10,29$

Si les masses des groupes étaient rigoureusement concentrées aux quatre sommets du tétraèdre schématique, le diacétyltartrate de méthyle devrait être inactif, car on a, au point de vue des masses,

$$-CO.O.CH^3 = 59,$$
$$-O.CO.CH^3 = 59.$$

En d'autres termes, le centre de gravité de la molécule devrait se trouver sur le plan *ab*.

Si cet éther est cependant lévogyre, c'est que les masses de ces deux groupements ne sont pas distribuées de la même manière, à partir du carbone asymétrique.

Dans le groupe $-CO.O.CH^3$, la masse la plus forte ($CO = 28$) est la plus rapprochée du carbone asymétrique; tandis que, dans le groupe $-O.CO.CH^3$, la masse la plus rapprochée est $O = 16$, la masse $CO = 28$ étant à une distance plus grande du carbone asymétrique.

Les choses doivent donc se passer comme si le groupe $-O.CO.CH^3$ était plus lourd que le groupe $-CO.O.CH^3$; en d'autres termes, l'éther méthylique de l'acide diacétyltartrique doit être lévogyre. L'expérience confirme cette prévision.

Je ne quitterai pas ce sujet des dérivés de l'acide tartrique sans faire encore une simple remarque relative aux formes cristallines de quelques-uns d'entre eux.

On sait, en effet, d'après les belles recherches de M. Pasteur, que tous les corps actifs en solution ou à l'état liquide donnent des cristaux qui présentent l'hémiédrie non superposable.

Si l'on compare, sur les prismes, des formes primitives des tartrates, orientés de la même manière, la disposition des faces hémiédriques, on trouve que cette disposition est la même; ou, si l'on veut, ces tartrates sont hémiédriques et ils le sont tous dans le même sens.

Si l'on compare de même les tartrates dérivés de l'acide tartrique gauche, on les trouve également hémièdres, avec cette différence que les faces hémiédriques sont orientées en sens inverse des précédentes. Les tartrates droits sont donc hémièdres droits, tandis que les tartrates gauches sont hémièdres gauches.

Or, si l'on examine enfin la forme cristalline du diacétyletartrate de méthyle, le seul des dérivés lévogyres de l'acide tartrique droit sur lequel l'hémiédrie ait été bien nettement constatée [1], on remarque que les faces hémiédriques sont orientées dans le même sens que sur les cristaux des tartrates gauches.

On voit donc que, si l'on modifie la molécule de l'acide tartrique droit de telle façon que le centre de gravité passe d'un côté à l'autre des plans primitifs de symétrie, non seulement le pouvoir rotatoire change de signe, mais la forme cristalline est modifiée en ce sens que les facettes hémièdres droites se transforment en facettes hémièdres gauches. En rapprochant ce fait du caractère généralement dextrogyre des quartz plagièdres droits et du caractère lévogyre des plagièdres gauches, on serait tenté de l'ériger en loi

[1] C. Soret, *Arch. des Sc. phys. et nat.* Genève; 1881.

générale. Je crois mieux faire en me bornant, pour le moment, à le mentionner, en me réservant d'entreprendre ultérieurement des vérifications expérimentales sur cette question.

IV. — Dérivés de l'acide malique et de l'asparagine.

On connaît deux acides maliques actifs : l'acide lévogyre, connu sous le nom d'*acide malique actif*, retiré des fruits du sorbier; l'acide dextrogyre obtenu par M. Bremer [1] en réduisant l'acide tartrique droit par l'acide iodhydrique. De là résulte que l'acide lévogyre peut être considéré comme dérivant de l'acide tartrique gauche. C'est du seul acide lévogyre que je m'occuperai ici.

L'acide malique est-il d'abord bien lévogyre? Telle est la question que l'on peut et doit se poser. On le considère, en effet, comme lévogyre parce que les solutions de concentration moyenne présentent ce caractère.

On sait cependant, depuis les recherches de M. Schneider [2], que cet acide est lévogyre ou dextrogyre suivant le degré de concentration de la solution aqueuse.

En solution étendue (8,4 pour 100), on a trouvé $[\alpha]_D = -2,30$.

En solution concentrée (70 pour 100), on a trouvé $[\alpha]_D = +3,34$.

Entre ces deux limites, le pouvoir rotatoire peut être représenté par une fonction linéaire de la concentration de la solution.

J'ai donc cherché un liquide organique dans lequel le pouvoir rotatoire de l'acide malique fût à peu près indépendant de la concentration. L'acétone desséchée paraît remplir ces conditions.

---

(1) Bremer, *Bull. Soc. Chim.*, 2e série, t. XXV, p. 6.
(2) Schneider, *Liebig's Annalen*, t. CCVII, p. 257.

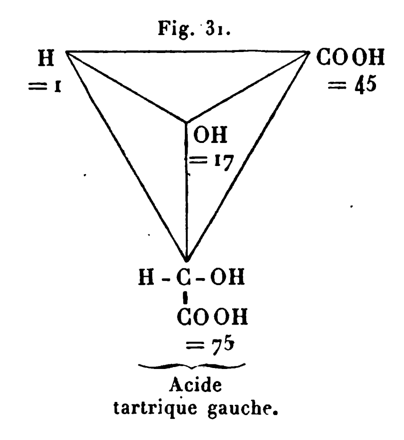
Une solution contenant $3^{gr},73$ d'acide malique pour 100^{cc} a donné $[\alpha]_D = -5,7$.

Une solution contenant $11^{gr},45$ d'acide malique pour 100^{cc} a donné $[\alpha]_D = -5,8$.

L'acide malique est donc bien lévogyre de sa nature.

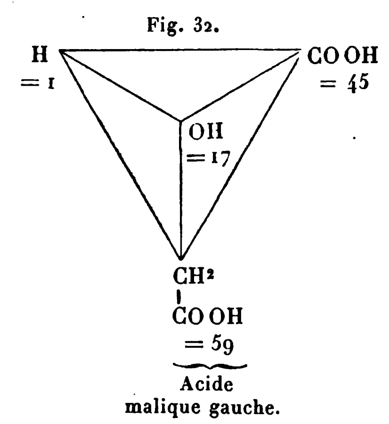
Si on le considère comme dérivé de l'acide tartrique gauche (Bremer), dont les deux carbones asymétriques sont lévogyres, il est évident qu'il doit être de même signe :

Fig. 31.



Acide tartrique gauche.

Fig. 32.



Acide malique gauche.

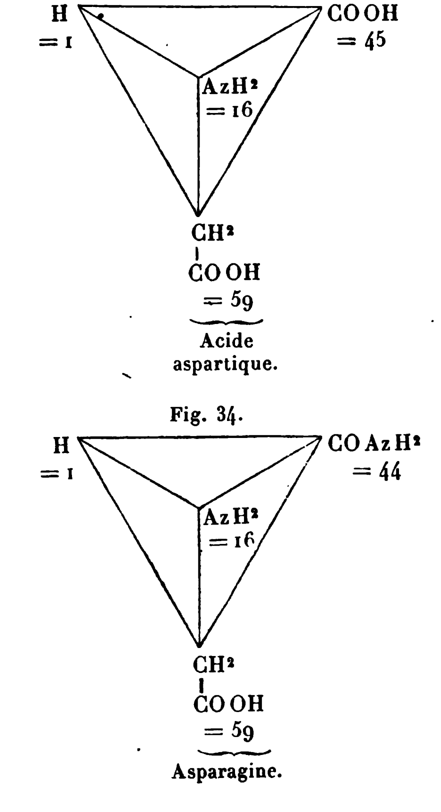
Les groupes substituants, rangés par masses croissantes,

sont, en effet, semblablement placés sur les deux tétraèdres schématiques; par conséquent, le centre de gravité se trouve dans les deux figures, des mêmes côtés des plans de symétrie.

L'acide aspartique peut être considéré comme de l'acide malique dont le groupe OH alcoolique aurait été remplacé par le groupe amidogène AzH^2.

Étant donnée la formule ci-dessus de l'acide malique, l'acide aspartique sera figuré par le schéma suivant (*fig.* 33):

Fig. 33.



Le centre de gravité de la molécule d'acide aspartique

se trouve des mêmes côtés des plans de symétrie que le centre de gravité de la molécule d'acide malique. Par conséquent l'acide aspartique, dérivé de l'acide malique gauche, doit être lévogyre.

De fait, il en est bien ainsi, car Piria a pu transformer l'acide aspartique gauche en acide malique gauche par la réaction de l'acide nitreux ([1]), et, plus récemment, M. Piutti ([2]) a opéré la transformation de l'asparagine droite en acide malique droit.

Les pouvoirs rotatoires de l'acide aspartique et de l'asparagine ont été déterminés en solution aqueuse ([3]); les deux substances sont relativement peu solubles à basse température, ce qui semble exclure la formation d'hydrates complexes.

Les nombres indiqués par M. Becker ([4]) sont :

Acide aspartique........	$[\alpha]_D = -3,9$ à $-4,7$
Asparagine.............	$[\alpha]_D = -8,4$ à $-5,3$

La présence d'un groupe amidogène (AzH^2) atténue considérablement la nature acide de l'asparagine et de l'acide aspartique. Il est donc probable que les sels formés avec les bases minérales sont en partie décomposés par l'eau. Du reste, s'ils étaient stables, ils ne pourraient être que lévogyres, comme les substances dont ils dérivent, le remplacement des H des COOH ayant seulement pour effet de surcharger les groupes les plus lourds. Quoi qu'il en soit, dissociés ou non, les sels minéraux de l'asparagine et de l'acide aspartique ne peuvent être que lévogyres. L'expérience répond à ces prévisions, ces deux substances conservant un

---

([1]) Piria, *Liebig's Annalen*, t. LXVIII, p. 348.

([2]) Piutti, *Chem. Ber.*, t. XIX, p. 1693.

([3]) Je n'ai trouvé aucun bon dissolvant organique dans lequel ces deux corps fussent assez solubles pour que l'on pût déterminer leurs pouvoirs rotatoires.

([4]) Becker, *Chem. Ber.*, t. XIV, p. 1031.

pouvoir rotatoire à gauche en solution alcaline (NaOH ou AzH^3) (Pasteur, Becker).

Si l'on considère, d'autre part, les combinaisons formées par l'asparagine et l'acide aspartique avec les acides, il est évident que les groupements acides doivent se fixer sur l'amidogène AzH^2. Dans le cas de la combinaison chlorhydrique, par exemple, cette addition aura pour effet de substituer à l'amidogène de masse 16, le groupe AzH^2, HCl de masse 52,5. Cette dernière l'emportant sur la masse 45 du groupe COOH (ou 44 de $COAzH^2$), le centre de gravité qui se trouvait précédemment plus rapproché du carboxyle va passer du côté de l'amidogène. Par conséquent, en vertu de la deuxième loi, le pouvoir rotatoire doit changer de signe. Et, en effet, l'acide aspartique et l'asparagine deviennent dextrogyres en solution acide, le caractère dextrogyre étant d'autant plus accentué que l'acide se trouve en plus grand excès dans la liqueur (Bremer). Ce dernier point démontre, en outre, que les sels formés avec les acides sont en partie décomposés par l'eau; le fait est surtout frappant avec l'acide acétique, qui n'imprime au pouvoir rotatoire un caractère dextrogyre que lorsqu'on a ajouté au moins 5 molécules CH^3CO^2H pour 1 molécule d'acide aspartique (Becker) (1).

Voici, enfin, une transformation intéressante: lorsqu'on traite l'asparagine par le cyanate de potassium, on parvient à remplacer un H du groupe AzH^2 par le groupement $COAzH^2$ [Piutti (2)].

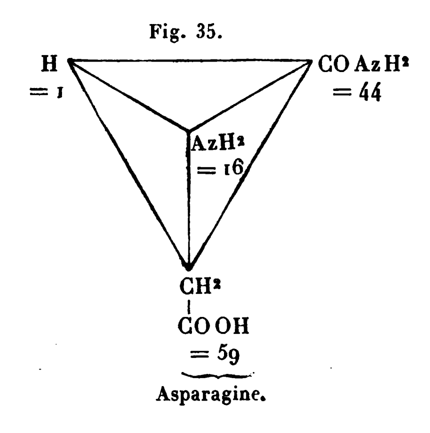
Si ces masses étaient rigoureusement concentrées aux

(1) J'ai examiné un assez grand nombre de sels formés par l'asparagine avec les acides; tous se sont montrés dextrogyres en solution aqueuse, même ceux obtenus avec les acides de poids moléculaires élevés. Ce dernier fait semble appuyer l'hypothèse du calage de la molécule, à moins qu'il ne puisse être interprété par l'hypothèse de la dissociation en ions. De nouvelles expériences permettront peut-être d'élucider ce point.

(2) Piutti, *loc. cit.*

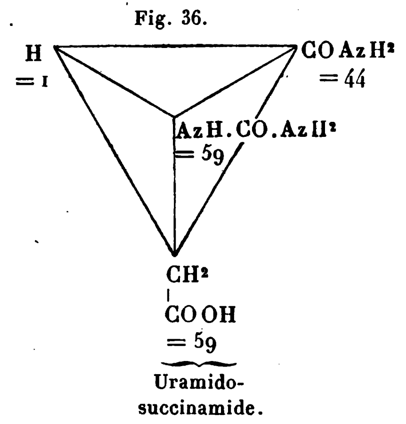
sommets du tétraèdre schématique, l'uramidosuccinamide devrait être inactive, puisque deux des quatre groupes pèsent 59. Il serait difficile d'apprécier ici lequel de ces deux groupes agit sur le plus grand bras de levier, sans faire certaines

Fig. 35.



Asparagine.

Fig. 36.



Uramido-
succinamide.

hypothèses auxiliaires dont je préfère me rendre indépendant pour le moment. Je me borne donc à constater que ce composé est dextrogyre et à faire remarquer le déplacement du centre de gravité relativement au plan coupant l'arête AzH^2-$CO\,AzH^2$.

Pouvoir rotatoire des malates. — Les propriétés optiques des sels minéraux de l'acide malique ont été étudiées par M. Schneider [1]. Il a trouvé que le pouvoir rotatoire dépendait, dans une forte mesure, de la concentration, avec des différences variant facilement du simple au double, suivant que les solutions sont concentrées ou étendues. Enfin, sur huit sels examinés, trois se sont trouvés dextrogyres en solution concentrée, lévogyres en liquides étendus, tandis que tous les autres sont constamment dextrogyres.

Les formules compliquées, par lesquelles M. Schneider a représenté le pouvoir rotatoire des malates, sont de la forme

$$[\alpha]_D = A + Bq + Cq^2,$$

et semblent établir que les solutions des malates sont le siège d'équilibres chimiques complexes. Les recherches récentes de M. Gernez mettent du reste nettement ce fait en évidence.

Si l'on admet une décomposition partielle des malates en base et en acide libre, et si l'on se rappelle que le pouvoir rotatoire de ce dernier varie de $+3,3$ à $-2,3$ suivant la concentration, on voit qu'il y a déjà là des causes perturbatrices évidentes.

Dans le cas où il se formerait des malates acides $C^4H^5O^5M$, nous ne savons pas lequel des H acides est remplacé par le métal. La substitution de Hα donne lieu à des dérivés dont l'activité optique est en sens inverse de celle des composés obtenus par remplacement de Hβ (*fig.* 37).

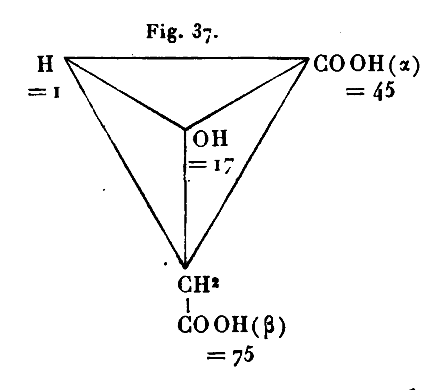
C'est ainsi qu'un atome $K = 39$, entrant dans le COOHα, peut faire changer le signe du pouvoir rotatoire, le groupe $COOK = 84$ l'emportant alors sur $CH^2.COOH = 75$.

---

(1) SCHNEIDER, *loc. cit.*

D'autre part, s'il se forme des hydrates par voie d'addition, il faut bien que cette eau se fixe quelque part sur la molécule d'acide malique; vraisemblablement, elle doit

Fig. 37.



s'ajouter aux groupes déjà oxygénés. Or on voit qu'il suffit de l'addition de 2^{mol} H^2O (masse = 36), soit sur l'hydroxyle, soit sur le carboxyle α, pour que les masses des groupes ainsi obtenus

$$OH + 2H^2O = 53,$$
$$COOH + 2H^2O = 81$$

puissent, dans l'un et l'autre cas, amener un changement de signe du pouvoir rotatoire.

Tant qu'on n'aura pas déterminé dans quelles proportions les malates sont dissociés par l'eau, quelle constitution il faut attribuer aux malates acides ainsi qu'aux hydrates qui se forment certainement [1], soit avec l'acide

[1] Indépendamment des faits généralement invoqués pour établir la formation des hydrates, j'ai observé par exemple que l'addition d'une très petite quantité d'eau dans une dissolution acétonique d'acide malique suffit pour réduire d'environ 50 pour 100 le pouvoir rotatoire de l'acide malique. Ce fait me paraît bien prouver que l'eau se fixe réellement sur la molécule d'acide malique.

malique, soit avec ses sels, je crois que les constantes polarimétriques des malates ne sont d'aucune valeur, ni pour ni contre les théories que j'ai exposées. Du reste, le problème qu'il s'agirait de résoudre pour tirer ces questions au clair, ne me paraît pas de nature à pouvoir être abordé facilement par les méthodes expérimentales actuelles; je serais plutôt porté à croire, au contraire, que l'application des lois du pouvoir rotatoire, une fois bien établies, pourraient contribuer à l'élucider.

A défaut de données précises sur le signe optique des malates minéraux en solution dans l'eau, j'ai cependant constaté que des solutions d'acide malique dans l'acétone sèche, additionnées soit d'aniline, soit de diisobutylamine, étaient très nettement lévogyres; les malates de ces deux bases suivent donc les lois du pouvoir rotatoire.

J'aurai, je l'espère, d'autres données à ajouter sur les dérivés de l'acide malique lorsque j'aurai terminé des recherches commencées dans un but différent.

Équilibres chimiques. — Les difficultés soulevées par la question des malates en solution aqueuse m'amènent tout naturellement à montrer comment les considérations empruntées à la dissymétrie moléculaire peuvent servir à interpréter certains cas d'équilibres chimiques. On me permettra d'entrer ici dans quelques détails relatifs à une expérience de M. Pribram [1]. Ce savant a mesuré les déviations polarimétriques données par une même quantité d'acide tartrique dissous dans 100^{cc} d'un dissolvant constitué d'abord par de l'eau pure, puis par des mélanges d'eau et de pyridine, enfin de pyridine. Je transcris ici ses résultats.

---

(1) Pribram, *Chem. Ber.*, t. XXII, p. 9.

1gr,946 acide tartrique contenu dans	Dans 100cc de solution: acide tartrique.	Dans 100cc de solution: pyridine.	Dérivation polarimétrique pour 0m,2.	$[\alpha]_D$.
40cc eau + 0cc pyridine	4gr,8662	0cc	+1,40	14,41
30 » +10 »	4,8662	25	+4,47	45,89
20 » +20 »	4,8662	50	+4,76	48,95
18 » +22 »	4,8662	55	+4,82	49,48
16 » +24 »	4,8662	60	+4,71	48,36
10 » +30 »	4,8662	75	+4,07	41,78
0 » +40 »	4,8662	100	+1,85	18.96

Les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_D$ sont calculés sur la quantité d'acide tartrique, qui, rappelons-le bien, reste la même pour 100cc de solution.

Nous avons vu, d'autre part, que le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique dans tous les dissolvants organiques, est très voisin de zéro, probablement dextrogyre. Le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +14,41$ est donc celui d'un hydrate [1], ou peut-être d'un polymère, ainsi que le prétend M. Aignan [2].

Que l'on vienne à ajouter de la pyridine à cette solution d'acide tartrique hydraté, il se formera du tartrate de pyridine dont une partie, stable, augmentera en présence d'un excès de pyridine. La pyridine venant également à se fixer sur les carboxyles, la déviation polarimétrique ira donc en croissant au fur et à mesure que l'on ajoutera de la pyridine.

En réalité, cette déviation passe par un maximum pour décroître ensuite graduellement, même à la suite de nouvelles additions de pyridine; enfin, brusquement, elle passe de + 4,07 à + 1,85 au moment où le dissolvant n'est plus formé que par la pyridine. Si la solution ne contenait

(1) Au point de vue de la notion de valence, c'est évidemment par des valences supplémentaires de l'oxygène que s'opère ce mécanisme d'addition.

(2) AIGNAN, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 951; 1891.

que du tartrate de pyridine, la déviation devrait au contraire se rapprocher d'une limite correspondant à la stabilité complète de tartrate de pyridine en présence d'un excès de cette base. S'il n'en est pas ainsi, c'est que le tartrate formé au début en liqueur aqueuse est vraisemblablement un tartrate hydraté, lequel doit perdre son eau à mesure que les liqueurs deviennent plus riches en pyridine, et la preuve qu'il doit en être ainsi, c'est que la déviation polarimétrique du tartrate de pyridine en solution de pyridine (+ 1,85) est inférieure à celle observée en milieu aqueux (+ 4,47).

En résumé, ces faits s'expliquent en admettant que l'eau forme avec l'acide tartrique un hydrate qui fixe ensuite de la pyridine; la quantité de tartrate de pyridine stable augmente avec un excès de pyridine jusqu'à un certain point caractérisé par le maximum + 4,82. A partir de là, le tartrate hydraté de pyridine perd de l'eau, ce qui entraîne une diminution régulière de la déviation polarimétrique. Enfin, dans la pyridine pure, la déviation est celle d'un tartrate de pyridine anhydre.

Ces considérations n'ont pas la prétention de résoudre définitivement le problème. Si elles m'ont paru mériter d'être données, c'est que, dans certains cas, une argumentation de ce genre peut servir à résoudre un problème d'équilibre chimique ou tout au moins à limiter le nombre des solutions.

V. — Dérivés de la leucine.

La leucine retirée de l'organisme animal représente un acide caproïque α-amidé ([1])

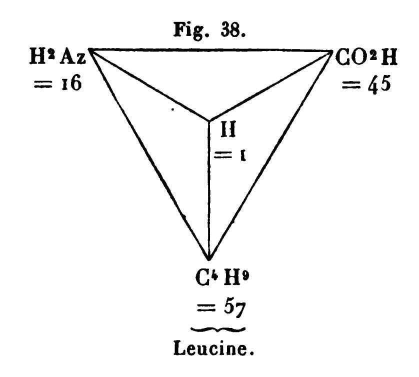
$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH.CH^2.CH(AzH^2).CO^2H.$$

([1]) Schulze et Likiernick, *Chem. Ber.*, t. XXIV, p. 669; 1891.

Cette substance est lévogyre ; MM. Schulze et Bosshard ont isolé l'isomère dextrogyre. Nous ne nous occuperons que de la leucine lévogyre dont les propriétés sont identiques à celles de la leucine dextrogyre, au signe près du pouvoir rotatoire.

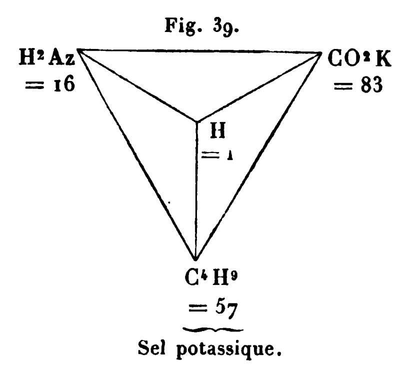
L'expérience démontre que la leucine, lévogyre en solution aqueuse, devient dextrogyre par addition d'une base ou d'acide chlorhydrique [MM. Lewkowitsch (1), Schulze et Bosshard (2), Mauthner (3)].

Fig. 38.



Leucine.

Fig. 39.



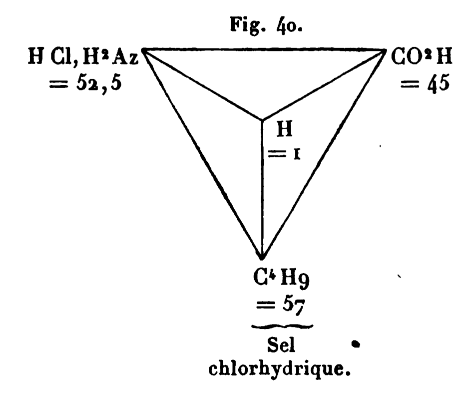
Sel potassique.

(1) Lewkowitsch, *Chem. Ber.*, t. XVII, p. 1439.
(2) Schulze et Bosshard, *Chem. Ber.*, t. XVIII, p. 388.
(3) Mauthner, *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiolog. Chemie*, t. VII, p. 223.

Lorsqu'on passe de la leucine (*fig*. 38) à son sel potassique par exemple (*fig*. 39), cela revient à changer la masse $CO^2H = 45$ en $CO^2K = 83$. Relativement au plan de symétrie coupant l'arête $CO^2H - C^4H^9$ (*fig*. 38), le centre de gravité de la molécule qui était, dans la *fig*. 38, du côté du sommet C^4H^9, passe, dans la *fig*. 39, du côté du sommet CO^2K. Donc, en vertu de la deuxième loi du pouvoir rotatoire, le sel potassique doit être dextrogyre si la leucine est lévogyre. L'expérience confirme cette prévision.

Considérons maintenant le sel chlorhydrique (*fig*. 40).

Fig. 40.



Sel chlorhydrique.

Relativement au plan $AzH^2 - CO^2H$ (*fig*. 38) le centre de gravité de la molécule se trouvait du côté du CO^2H dont la masse 45 l'emporte sur celle de $AzH^2 = 16$. Dans la *fig*. 40, représentant le sel chlorhydrique, c'est l'inverse qui a lieu : le centre de gravité passe du côté du groupe $AzH^2.HCl = 52,5$ de masse supérieure au groupe $CO^2H = 45$.

Le sel chlorhydrique de la leucine lévogyre doit donc être dextrogyre. Il en est bien ainsi.

Ces nouvelles confirmations me paraissent particulièrement intéressantes, en ce sens que le sel potassique et le sel chlorhydrique de la leucine lévogyre, tous deux dextrogyres, se comportent autrement que les sels analogues de

l'acide aspartique dont les pouvoirs rotatoires sont de signes contraires. On voit donc que l'activité optique des acides amidés, étudiée en milieu alcalin ou acide, ne varie pas d'une manière uniforme et que, seules jusqu'à présent, les deux lois du pouvoir rotatoire permettent de prévoir le sens de ces variations.

VI. — Dérivés mercapturiques.

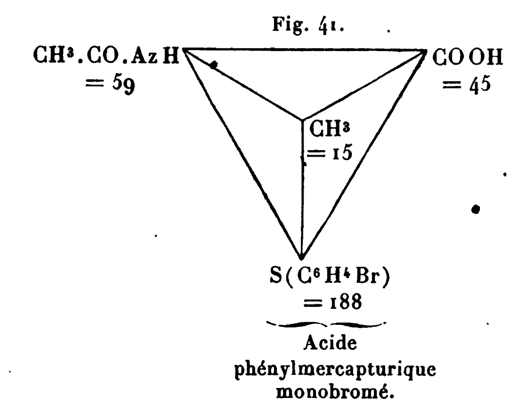
M. Baumann ([1]) a isolé l'acide phénylmercapturique monobromé actif, dont la constitution répond à la formule

$$\begin{matrix} CH^3.CO.AzH \\ (C^6H^4Br)S \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^3 \\ COOH \end{matrix}.$$

Il a constaté que cet acide, lévogyre en solution alcoolique, devient dextrogyre lorsqu'on l'examine en solution sodique.

Les deux schémas suivants montrent qu'il doit en être ainsi.

Fig. 41.



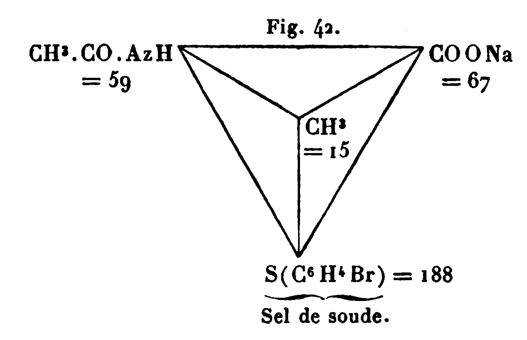
Acide phénylmercapturique monobromé.

En effet, relativement au plan $CH^3.CO.AzH^2 - COOH$ (*fig.* 41), le centre de gravité se trouve du côté du groupe

([1]) Baumann, *Chem. Ber.*, t. XV, p. 1731.

$CH^3.CO.AzH = 59$ dont la masse est supérieure à celle du groupe $COOH = 45$. Dans la *fig.* 42, concernant le

Fig. 42.



Sel de soude.

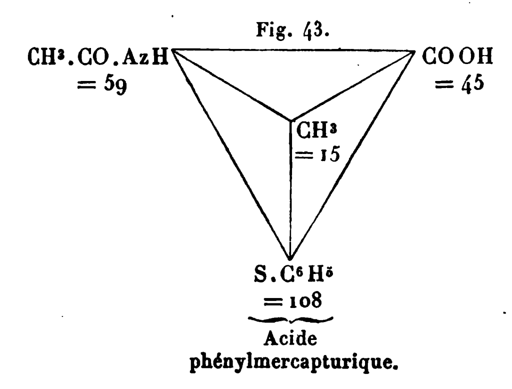
sel de soude, le centre de gravité passe de l'autre côté du même plan, la masse $COONa = 67$ étant plus grande que 59. D'après la seconde loi du pouvoir rotatoire, le sel de soude sera donc dextrogyre si l'acide est lévogyre. Nous l'avons dit, il en est réellement ainsi.

En réduisant l'acide bromé ci-dessus par l'hydrogène naissant, M. Baumann a obtenu l'acide phénylmercapturique (*fig.* 43)

$$\begin{matrix} CH^3.CO.AzH \diagdown & & \diagup CH^3 \\ & C & \\ C^6H^5.S \diagup & & \diagdown COOH \end{matrix}$$

Le remplacement du brome par l'hydrogène transforme le groupement $S.C^6H^4Br = 188$ en $S.C^6H^5 = 108$.

Fig. 43.



Acide phénylmercapturique.

L'inspection des *fig.* 41 et 43 montre que, dans les deux schémas, les centres de gravité doivent être des mêmes côtés des plans de symétrie. Par conséquent, d'après la première loi du pouvoir rotatoire, l'acide phénylmercapturique doit être lévogyre comme son dérivé bromé. Les expériences de M. Baumann confirment cette prévision.

Un raisonnement analogue à celui que nous avons fait pour le sel de soude de l'acide bromé démontrerait que le phénylmercapturate de sodium doit être dextrogyre. En réalité, il en est bien ainsi (Baumann).

Ces deux acides, bromé et non bromé, bouillis avec l'acide sulfurique étendu, se transforment enfin en bromophénylcystéine et en phénylcystéine (*fig.* 44) :

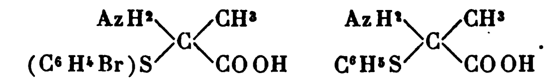
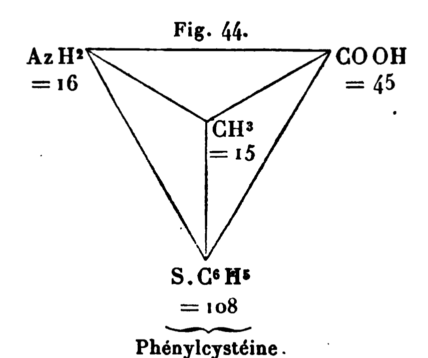


Fig. 44.



Relativement au plan $CH^3.CO.AzH - COOH$ le centre de gravité de la molécule se trouve du côté $CH^3.CO.AzH$ dans la *fig.* 43, et du côté COOH dans la *fig.* 44. Par conséquent, la phénylcystéine, dérivée de l'acide phénylmercapturique lévogyre, devrait être dextrogyre.

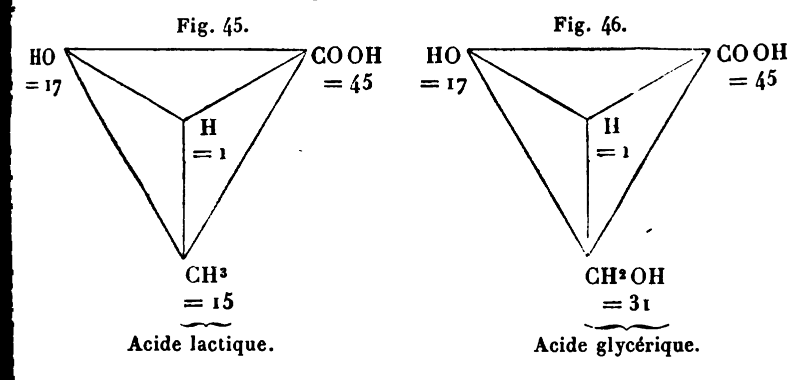
D'après les données de M. Baumann, cette substance est cependant dextrogyre. Nous voilà en présence d'une exception se produisant, comme toutes les précédentes, lorsque

deux groupes représentent des masses très voisines. En effet, $AzH^2 = 14$ et $CH^3 = 15$.

La bromophénylcystéine se comporte de même.

VII. — Dérivés lactiques.

La formule de l'acide lactique étant donnée par la *fig.* 45, on voit que ses sels doivent faire tourner le plan de polarisation du même côté que l'acide.



Acide lactique. Acide glycérique.

Or, soit pour l'acide droit, soit pour l'acide gauche, il résulte des travaux de M. Wislicenus ([1]) et de M. Schardinger ([2]), que c'est le contraire qui a lieu : les sels de zinc et de calcium agissent sur la lumière polarisée en sens inverse de l'acide.

Mais il faut remarquer que l'acide lactique se trouve dans des conditions particulières. D'après M. Wislicenus, les solutions d'acide lactique, même étendues, contiennent, non seulement de l'acide lactique et son hydrate, mais encore une certaine quantité d'un anhydride, de telle sorte « qu'il n'est pas possible de préparer de l'acide lactique actif qu'on puisse regarder comme un individu chimique unique, pas plus que de l'acide lactique ordinaire ([3]) ».

([1]) Wislicenus, *Liebig's Annalen*, t. CLXVII, p. 302.
([2]) Schardinger, *Wiener Monatshefte* (1890), t. XI, p. 545.
([3]) Wislicenus, *loc. cit.*, p. 181 et 133.

Les mêmes faits d'anhydrisation ont été observés par MM. Frankland et Frew, à l'occasion de leurs recherches sur l'acide glycérique actif dextrogyre ([1]).

Si l'on tient compte, en outre, de l'influence considérable exercée par l'eau sur le pouvoir rotatoire des oxyacides, tels que l'acide tartrique et l'acide malique, on doit raisonnablement conclure que le cas de l'acide lactique doit être laissé provisoirement de côté.

Il faut donc se borner à constater que les lactates de zinc et de calcium actifs sont de même signe (Wislicenus et Schardinger), ce qui est conforme à la première loi du pouvoir rotatoire. Il en est de même des glycérates actifs de calcium et de sodium, tous deux lévogyres (Frankland et Frew).

VIII. — Acide glutamique.

Sa formule de constitution n'est pas encore bien établie. Dans le cas où il serait bien constaté que l'acide oxylutarique, dérivé de l'acide glutamique, possède réellement la formule $CO^2H.CH^2.CH^2.CH(OH).CO^2H$, l'acide glutamique serait

$$CO^2H.CH^2.CH^2.CH(AzH^2).CO^2H.$$

Si telle était sa formule, le pouvoir rotatoire du chlorhydrate devrait être de signe contraire de celui de l'acide. Or, d'après M. Scheibler ([2]), l'acide est dextrogyre en solution aqueuse et en solution chlorhydrique. Sans discuter autrement cette exception, je me borne, en outre, à faire remarquer que les déterminations de M. Scheibler concernent des dissolutions très étendues (4 pour 100) et que, de son propre aveu, elles sont très fortement influencées par la concentration des liquides. Si la formule de

---

([1]) Frankland et Frew, *Journ. Chem. Soc.*, t. LIX, p. 96; 1891.

([2]) Scheibler, *Chem. Ber.*, t. XVII, p. 1728.

l'acide glutamique était différente, par exemple

$$CO^2H.CH^2.CH(AzH^2).CH^2.CO^2H,$$

le pouvoir rotatoire du chlorhydrate devrait être de même signe que celui de l'acide.

A l'exception de l'acide glutamique, l'hypothèse d'après laquelle on suppose toutes les masses concentrées aux quatre sommets du tétraèdre régulier ne s'est montrée insuffisante que lorsque deux de ces masses sont égales ou à peu près égales : alcool amylique, amylamine, aldéhyde valérique, diacétyle tartrate d'éthyle, amidosuccinamide, bromophénylcystéine et phénylcystéine.

Il y a tout lieu de supposer que ces exceptions ne sont qu'apparentes, qu'elles doivent disparaître lorsqu'on tiendra compte de la longueur des bras de levier sur lesquels les masses agissent. Le diacétyltartrate d'éthyle fournit un exemple très net, sur lequel on voit clairement qu'il doit en être ainsi.

Par la considération des distances interatomiques, dont il a été fait mention dans la première Partie de ce travail, plusieurs de ces exceptions disparaissent aussi : l'aldéhyde valérique, la phénylcystéine et son dérivé bromés rentrent alors dans la règle générale.

Enfin l'alcool amylique et l'amylamine semblent indiquer la possibilité de déformations latérales du tétraèdre schématique.

Je n'insisterai pas sur ces considérations. Je me borne à les esquisser pour prendre date, ne désirant les développer que lorsque j'aurai trouvé un plus grand nombre de cas analogues.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

Le moment est venu de conclure et de résumer les principaux résultats de cette étude.

1° J'ai montré qu'en s'appuyant sur la notion de dis-

symétrie moléculaire établie par M. Pasteur, et sur le schéma tétraédrique proposé par M. Le Bel et M. Van't Hoff, on pouvait évaluer la dissymétrie d'un atome de carbone par la considération tout à fait nouvelle du produit d'asymétrie.

2° J'ai supposé ensuite qu'on pouvait regarder l'activité optique comme une fonction simple du produit d'asymétrie, astreinte à s'annuler et à changer de signe en même temps que ce produit.

3° J'ai déduit de là les deux premières lois du pouvoir rotatoire, permettant de prévoir la permanence ou le changement de signe de l'activité optique dans une série de dérivés actifs.

4° J'ai indiqué les règles par lesquelles on peut trouver aisément la position du centre de gravité de la molécule schématique relativement aux plans primitifs de symétrie, considérations nécessaires pour l'application des deux lois du pouvoir rotatoire.

5° J'ai montré ensuite que ces deux lois sont bien vérifiées dans tous les cas suivants, même en admettant que les masses des quatre groupes liés au carbone sont concentrées aux sommets du tétraèdre schématique :

43 dérivés amyliques primaires,
3 dérivés amyliques secondaires,
26 tartrates métalliques,
15 dérivés tartriques organiques,
7 dérivés maliques, aspartiques et malates organiques,
3 dérivés leuciques,
4 dérivés phénylmercapturiques,
2 sels lactiques et 2 sels glycériques,

ce qui représente un total de 105 dérivés actifs appartenant à 7 séries de corps actifs.

6° Au cours de cet examen, j'ai constaté qu'à part l'acide glutamique, de constitution douteuse, les seuls corps

faisant exception aux deux lois du pouvoir rotatoire, — dans l'hypothèse des masses concentrées aux sommets, — sont caractérisés par ce fait que deux au moins des masses liées au carbone asymétrique sont égales ou presque égales. Il faut en conclure que cette hypothèse est trop simple et qu'il faudra tenir compte, dans ce cas, des distances relatives des groupes extrêmes.

7° J'ai, du reste, indiqué sommairement comment les réfractions atomiques peuvent servir à évaluer les distances relatives interatomiques moyennes. Je me réserve de revenir sur cette question lorsque j'aurai trouvé un plus grand nombre de corps auxquels l'hypothèse des masses concentrées aux sommets du tétraèdre ne soit pas applicable.

8° J'ai signalé en passant, à propos des dérivés tartriques, une relation entre l'inclinaison des facettes hémièdres et la position du centre de gravité de la molécule, relation que je me propose aussi de vérifier sur un plus grand nombre d'exemples.

9° J'ai examiné et revu les propriétés optiques de trente-cinq dérivés amyliques, de quelques dérivés maliques et tartriques, dérivés que j'ai pour la plupart préparés moi-même.

10° J'ai montré enfin, par un exemple relatif au tartrate de pyridine, comment les lois du pouvoir rotatoire peuvent servir à interpréter certaines questions d'équilibres chimiques.

Tels sont, rapidement énumérés, les principaux résultats de cette étude, que je ne prétends nullement avoir traitée d'une façon complète. Bien que convenablement vérifiées dans une centaine de cas, les deux premières lois du pouvoir rotatoire demandent encore à être soumises au contrôle d'un plus grand nombre d'expériences, notamment pour décider si la masse et la distance des groupes représentent les seuls facteurs prépondérants qui déterminent

le pouvoir rotatoire, ou si ces groupes exercent encore une action spécifique. Indépendamment des applications de ces deux lois, des recherches entièrement nouvelles doivent être entreprises pour les cas où le déplacement du centre de gravité se produit relativement à plusieurs plans de symétrie. L'étude des composés contenant plusieurs carbones asymétriques et des dérivés en chaîne fermée est également à faire. Ce sont autant de questions que je me propose d'aborder ultérieurement. Je n'ai donc cherché, jusqu'à présent, qu'à étudier les cas les plus simples, à compléter cette étude en préparant un certain nombre de corps actifs appartenant à ces types simples, et à montrer que, dans ces conditions, les deux premières lois du pouvoir rotatoire sont, en général, bien vérifiées par les faits.

ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE SUR LES SOLUTIONS DES SELS A ACIDES FORTS.

ÉTUDE ABSORPTIOMÉTRIQUE;

PAR M. SETCHÉNOW.

Je me suis proposé, dans les recherches qui vont suivre, d'étudier, d'une manière aussi circonstanciée et aussi approfondie qu'il m'a été possible, les phénomènes qui accompagnent l'absorption d'acide carbonique par les dissolutions des sels à acides forts.

1. *Méthode d'observation.*—L'idée de l'appareil dont je me sers dans toutes mes recherches absorptiométriques m'est venue en 1861 à une des leçons de feu M. Regnault, qui faisait alors, au Collège de France, un cours

de Thermométrie. Après avoir décrit son thermomètre à air, il esquissa en quelques mots une modification de l'instrument qui permettrait, disait-il, à l'observateur de mesurer les températures variables à la surface du sol, sans sortir de son cabinet de travail.

Il suffit, pour cela, de réunir, par un tube métallique capillaire de longueur convenable, le manomètre resté dans le cabinet et le réservoir placé dehors.

Mon appareil d'absorption est une reproduction de cette idée, avec une série de différences de détails, nécessitées par l'usage spécial de l'instrument. Ainsi les tubes A et B de mon manomètre sont plus longs (environ 1^{m}), portent des divisions en millimètres, et sont entourés, ainsi que le récipient G (l'équivalent du réservoir à air), d'une enceinte contenant de l'eau, afin de maintenir le gaz, le liquide absorbant et le mercure du manomètre à une température voulue. En dehors de la boîte C qui entoure les tubes A et B, on voit en outre un troisième tube OE qui communique avec les premiers et sert à les remplir de mercure, afin de faire varier la pression du gaz dans B. La communication entre ces trois tubes est interceptée par deux robinets D et E en acier, chacun à trois voies.

Quant au tube métallique F (en argent), qui, dans mon appareil, représente un lien flexible entre le récipient et le manomètre, sa capacité intérieure ne dépasse pas $0^{cc},5$-$0^{cc},7$ sur une longueur de 50 à 60^{cm}.

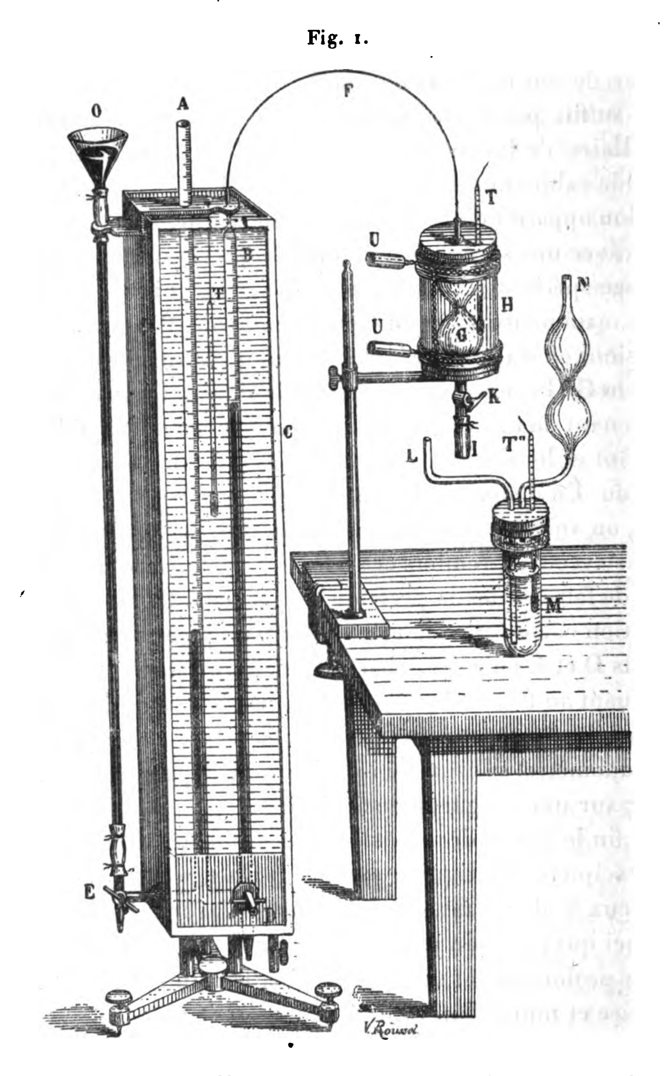
Enfin le réservoir à air s'étant transformé, chez moi, en un récipient du liquide absorbant (G), a pris la forme de deux ballons (de 40^{cc}-50^{cc} chacun) réunis par un col aminci qui porte un trait de repère.

Le prolongement tubulaire du ballon inférieur est capillaire et muni d'un robinet K tenant le vide.

Il est inutile d'ajouter que les enceintes C et H du manomètre et du récipient sont munies de ce qu'il faut pour régler la température de l'eau qu'elles renferment, et que

toutes les parties de l'appareil destinées à contenir le gaz et le liquide absorbant sont jaugées.

Fig. 1.



On commence l'expérience en introduisant par I de l'acide carbonique dans l'appareil, les tubes manométri-

ques étant préalablement remplis de mercure à peu près la moitié de leur hauteur, et mis en communication l'un avec l'autre. Cette opération se fait à l'aide d'une pompe aspirante et d'un robinet à trois voies qui, mettant le récipient en communication tantôt avec la pompe (qui travaille sans interruption), tantôt avec le générateur de l'acide carbonique, permet de répéter l'introduction de CO^2 à plusieurs reprises. Une fois introduit dans l'appareil, le gaz doit s'y trouver sous une pression inférieure à celle de l'atmosphère et être saturé de vapeur d'eau.

Après avoir mesuré le volume de l'acide carbonique compris entre le robinet K et le niveau du mercure dans B, on débarrasse le liquide absorbant des gaz qui y sont dissous. A cet effet, le robinet K restant fermé, on réunit par un tube de caoutchouc le bout inférieur de G avec le tube L de l'éprouvette M, contenant le liquide; on entoure cette dernière d'eau chaude et on y fait le vide par N. Après s'être assuré que le liquide ne peut contenir que des traces de gaz, on remplace l'eau chaude par de l'eau glacée, sans interrompre l'action de la pompe; et sitôt que la solution a atteint la température de l'expérience, on cesse de la refroidir et, laissant entrer l'air dans M, on ouvre le robinet K. La pression atmosphérique fait alors monter le liquide dans G jusqu'au trait de repère, par le tube capillaire L qui plonge jusqu'au fond du cylindre M, n'aspirant ainsi que les couches profondes du liquide. Aussi doit-on introduire dans l'éprouvette M une quantité de solution beaucoup plus grande qu'il n'en faut pour remplir le ballon inférieur de G jusqu'à la marque du col.

Cette opération terminée, on sépare M de G et, saisissant les poignées U, U du récipient, on lui donne une position horizontale et on l'agite fortement, tant qu'il y a un déplacement du niveau du mercure dans le manomètre, causé par l'absorption du gaz. Une lecture donne alors le volume de CO^2 après l'absorption. Pour faire une seconde

observation à une pression plus grande, on n'a qu'à introduire du mercure dans A et B, en ouvrant le robinet E.

Ayant travaillé avec cet instrument pendant des années, j'ai pu me convaincre, à plusieurs reprises, que la moyenne absolue des erreurs d'observation, pour les volumes de gaz mesurés dans l'appareil, ne dépasse pas les centièmes de 1^{cc}, ce qui fait que, dans les cas de l'absorption du gaz d'après la loi de Dalton, la méthode donne avec précision la deuxième décimale des coefficients d'absorption (pour les données numériques voir n° 3, Tableau I). Aussi toutes les déductions faites dans ce travail ne sont-elles valables que dans ces limites.

2. L'étude de l'absorption d'un gaz quelconque par les composés liquides, tels que les solutions salines, revenant à celle de l'action simultanée et réciproque de trois corps, le sel, le dissolvant et le gaz, il est clair qu'entre toutes les solutions salines celles qui ne se décomposent pas d'une manière appréciable par l'eau et sont chimiquement indifférentes à l'action du gaz présentent le cas le plus simple.

Aussi, c'est par les sels les plus stables dans l'eau que nous allons débuter. D'un autre côté, l'étude de l'absorption des gaz par les composés liquides implique toujours, en premier lieu, quatre séries de recherches générales, concernant l'influence qu'exercent sur l'absorption : la pression du gaz, la température du liquide, la concentration et la composition de ce dernier. Les faits ainsi recueillis servant de base à toutes les déductions ultérieures, il est évident que c'est par eux qu'il faut commencer.

Mon travail se divisera donc en deux Parties, dont la première contient l'exposé de faits fondamentaux, que nous venons d'indiquer, et la seconde est consacrée aux questions théoriques qui s'y rattachent.



I.

3. *Influence de la pression.* — Antérieurement à mes études, on supposait, d'après quelques exemples épars, que les solutions salines chimiquement indifférentes à l'action de CO^2 absorbent ce gaz d'après la loi de Dalton.

Mes propres observations confirment cette supposition, mais dans certaines limites. Ayant institué plus d'une centaine d'expériences, avec les solutions de 26 sels différents, de concentrations très variées, je n'ai pas rencontré une seule exception à la loi, pour des variations de pression ne dépassant 200^{mm} à 300^{mm}, les écarts observés ne portant alors que sur la troisième décimale des coefficients d'absorption. Quelques exemples réunis dans le Tableau I suffiront à le démontrer. v y représente le volume du liquide; t la température; p la pression en millimètres; A l'absorption totale et α les coefficients; les chiffres de la colonne $A_1 \frac{p_1}{p_2}$ servent à vérifier si l'absorption suit la loi de Dalton.

Tableau I.

Nom.	v.	t.	p.	A.	$A_1 \frac{p_1}{p_2}$.	α.
$8^{gr},43$ $MgSO^4 + 500^{cc}$ H^2O.	37,05	26°	779,70	20,54		0,710
			889,60	23,45	23,43	0,710
$9^{gr},84$ $ZnSO^4 + 500^{cc}$ H^2O.	37,25	»	774,90	20,45		0,715
			885,40	23,43	23,39	0,715
$17^{gr},78$ NaCl dans $91^{cc},3$ de solution................	45,62	15,2	739,78	15,75		0,446
			889,81	19,00	18,95	0,467
»	»	21,7	735,35	13,23		0,394
			866,61	15,59	15,59	0,394
$40^{gr},43$ NH^4NO^3 dans 100^{cc} de solution...............	45,62	15,2	681,22	25,15		0,809
			772,99	28,41		0,805
			918,11	33,84	33,89	0,808
Eau......................	45,60	15,2	563,67	25,96		1,010
			718,28	33,15	33,08	1,012

Nom.	v.		p.	A.	$A_1 \frac{p^1}{p^2}$.	α.
Eau............	45,72	»	654,33	30,15		1,008
			866,10	40,13	39,91	1,013
»	36,65	»	721,10	26,73		1,011
			804,90	29,71		1,007
			874,50	32,34	32,39	1,000
»	37,05	»	718,50	26,27		1,009
			814,40	30,44		1,009
			875,20	32,67	32,73	1,008

Le fait de l'absorption, d'après la loi de Dalton, étant ainsi établi, nous pouvons nous servir dès maintenant des coefficients α, comme mesure du pouvoir d'absorption d'une solution saline, quelles que soient sa composition et sa concentration.

4. *Influence de concentration des liquides.* — Dans cette partie de l'étude, il s'agissait de trouver la loi empirique de l'accroissementdes coefficients d'absorption avec la dilution des liquides salins, et voici les raisonnements qui m'ont guidé vers ce but.

Prenant pour point de départ une notion très répandue, d'après laquelle, dans les solutions salines chimiquement indifférentes à l'action de CO^2, l'eau qui dissout le sel est le seul milieu absorbant du gaz, il était naturel de croire que les coefficients d'absorption de pareilles solutions devaient présenter, en général, une relation plus ou moins simple avec ceux de leurs dissolvants. L'hypothèse d'une relation de proportionnalité entre ces coefficients étant la plus simple, j'ai tâché de résoudre expérimentalement la question suivante : ayant à dissoudre deux quantités égales d'un sel quelconque dans deux liquides aqueux différents, comment faut-il se présenter le dosage de ces derniers pour que les coefficients *a* et *b* des solutions obtenues soient proportionnels aux coefficients α et β des dissolvants qu'elles contiennent.

Prenant NaCl comme sel à dissoudre, l'eau et une solution aqueuse de $NaNO^3$ comme dissolvants, je n'ai pu obtenir de résultats satisfaisants à la condition posée plus haut, qu'en employant les dissolvants dans les proportions nécessaires pour former deux volumes égaux de solutions. Voici les données de cette expérience.

Les deux solutions initiales contenaient :

$13^{gr},688$ NaCl	$+ 179^{cc},3$ aq faisant....	$180^{cc},2$ de sol.	
» »	$+ 177^{cc},4 (NaNO^3 + aq)$.	»	»

Les deux solutions ont été ensuite diluées, la première avec de l'eau, la seconde avec la solution de $NaNO^3$, de façon à être ramenées à un volume double, triple ou sextuple, et on a étudié leurs pouvoirs absorbants. Les coefficients fournis par ces liquides à 15°,2 occupent les deux premières lignes du Tableau ci-dessous, et la troisième donne les nombres de la seconde ligne, calculés d'après la relation $\frac{a}{b} = \frac{\alpha}{\beta}$, le coefficient ($\alpha$) de l'eau étant 1 et celui (β) de $NaNO^3$ + aq, 0,285.

	1.	2.	3.	6.
NaCl + aq................	0,734	0,865	0,919	0,978
NaCl + ($NaNO^3$ + aq).....	0,223	0,252	0,264	0,276
Nombres calculés..........	0,209	0,246	0,262	0,278

La coïncidence des chiffres observés et calculés étant satisfaisante, nous pouvons admettre provisoirement la relation

$$(1) \qquad \frac{a}{b} = \frac{\alpha}{\beta} = \ldots,$$

vraie pour les mélanges salins aqueux en général, en tenant compte pourtant de la considération suivante :

Si l'on veut séparer mentalement, dans les solutions, le sel de ses dissolvants et envisager la proportionnalité entre les coefficients, comme due à l'action du premier sur les

seconds, il est indispensable d'envisager les dissolvants comme occupant le volume entier des solutions et, le sel n'agissant sur eux qu'en vertu de la densité de sa répartition dans le même volume $\left(\frac{\text{quantité}}{\text{volume}}\right)$; sinon, les conditions d'action du sel n'étant pas les mêmes dans les cas à comparer, la relation (1) ne saurait avoir lieu.

Ce résultat obtenu, il était facile de prévoir qu'en substituant au dissolvant $NaNO^3$ + aq. une solution aqueuse de NaCl, on obtiendrait la même relation entre les coefficients. Ainsi pour les solutions à volumes égaux

$$\begin{gathered} NaCl + aq. \\ NaCl + (NaCl + aq.), \end{gathered}$$

on devait, en appelant a le coefficient de la première, c celui de la seconde et α celui de l'eau, s'attendre à la relation

$$\frac{c}{a} = \frac{a}{\alpha} \qquad \text{ou} \qquad c = \frac{a^2}{\alpha},$$

dans le cas où la deuxième solution, ayant pour coefficient c, contiendrait pour le même volume deux fois autant de NaCl que la première à coefficient a.

Cette attente ayant été confirmée par l'expérience, la clef de la loi cherchée a été trouvée. Pour deux nouvelles solutions

$$\begin{gathered} NaCl + (NaCl + aq.) \\ NaCl + [NaCl + (NaCl + aq.)], \end{gathered}$$

on aurait, en effet,

$$\frac{d}{c} = \frac{a}{\alpha} \qquad \text{ou} \qquad d = \frac{c^2}{a} = \frac{a^3}{\alpha^2},$$

et ainsi de suite.

En d'autres termes, en continuant d'augmenter la quantité de NaCl dans la même proportion, on arriverait à une série de solutions de plus en plus concentrées, dans

lesquelles, pour un volume constant de mélange, la quantité de sel augmenterait comme les nombres 1, 2, 3, ..., tandis que les coefficients présenteraient la série

$$(2) \qquad \alpha\frac{a}{\alpha}\,\alpha\left(\frac{a}{\alpha}\right)^2\,\alpha\left(\frac{a}{\alpha}\right)^3\cdots\alpha\left(\frac{a}{\alpha}\right)^{16}\cdots;$$

c'est-à-dire que *quand la quantité de sel dans un volume constant de solution augmente en progression arithmétique, les coefficients d'absorption s'accroissent en progression géométrique* (¹).

Cette relation logarithmique entre les valeurs de la concentration et celles de l'absorption est évidemment valable aux mêmes conditions que la relation $\frac{a}{b} = \frac{\alpha}{\beta}$, qui nous a servi à la trouver.

Pour voir ce qui se passe quand on augmente, non la concentration, mais la dilution, on n'a qu'à faire dans la série (2) $\left(\frac{a}{\alpha}\right)^{16} = m$. Alors on obtient une série de solutions à concentration décroissante dans lesquelles, la quantité de sel restant constante, le volume de la solution augmente comme les nombres 1, 2, 3, ..., tandis que les coefficients se rangent dans la série

$$\alpha m, \quad \alpha\sqrt{m}, \quad \alpha\sqrt[3]{m}, \quad \ldots, \quad \alpha\sqrt[16]{m}, \quad \ldots.$$

Une courbe, construite d'après ces données, a pour équation l'expression

$$(3) \qquad y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}\ldots,$$

dans laquelle y représente le coefficient de la solution, α celui de l'eau, e la base logarithmique, x le volume du

(¹) En réalité, la progression est décroissante, la valeur numérique de $\frac{a}{\alpha}$ étant toujours moindre que 1.

liquide salin et k une constante, dont la valeur détermine l'ascension plus ou moins rapide de la courbe.

Les expériences qui ont été faites dans le but de s'assurer si l'accroissement des coefficients suit en effet cette loi, sont réunies dans le Tableau II, et ont été instituées à la température de 15°,2, à laquelle, comme nous l'avons vu plus haut, $\alpha = 1$. A côté des coefficients observés, on trouve partout les valeurs numériques correspondantes calculées au moyen du premier nombre de chaque série d'après la loi en question. Le volume initial du liquide dans chaque série est de 100cc.

Tableau II.

(1) 31gr,56 NaCl + 88cc,4 H^2O.

$x =$	1	2	3	4	5	6	8,14	12,21	24,42
y obs....	0,281	0,530	0,640	0,728	0,778	0,811	0,865	0,919	0,978
y calc...	»	0,530	0,655	0,728	0,775	0,809	0,856	0,901	0,949

(2) 62gr,52 $NaNO^3$ + 74cc,10 H^2O

$x =$	1	2	3	4	5	6
y obs......	0,244	0,495	0,620	0,710	0,762	0,795
y calc.....	»	0,494	0,625	0,703	0,754	0,790

(3) 69gr,04 NaBr + 81cc,15 H^2O

x	1	1,5	6
y obs......	0,221	0,364	0,775
y calc......	»	0,365	0,777

(4) 28gr,44 Na^2SO^4 + 94cc,76 H^2O (sol. sursat.)

$x =$	1	2	3	4	5	10	20
y obs...	0,2335	0,485	0,620	0,700	0,753	0,876	0,950
y calc...	»	0,483	0,616	0,695	0,748	0,864	0,929

(5) 50gr,15 LiCl + 75cc,23 H^2O

$x =$	1	3	4	10	20	30
y obs	0,120	0,497	0,596	0,808	0,899	0,035
y calc.....	»	0,493	0,588	0,809	0,899	0,931

(6) $MgCl^2$

$x =$		1	2	4	8
y	obs.........	0,170	0,410	0,645	0,806
	calc........	»	0,412	0,642	0,801

(7) $MgSO^4$, poids spéc. de la sol., 1,2715.

$x =$		1	2	4	8	12
y	obs....	0,188	0,441	0,669	0,822	0,901
	calc...	»	0,433	0,658	0,811	0,870

(8) Sol. de CaN^2O^6 sursat.

$x =$		1	1,1
y	observé......	0,144	0,165
	calculé.......	»	0,172

(9) BaN^2O^6.

$x =$		1	1,1
y	observé......	0,913	0,923
	calculé.......	»	0,920

(10) $CaCl^2$ (sol. sursat.).

$x =$		1	1,1	1,5	2	3	4	5	8	10
y	obs..	0,1165	0,137	0,241	0,344	0,514	0,583	0,675	0,770	0,817
	calc..	»	0,141	0,238	0,341	0,488	0,585	0,650	0,764	0,806

(11) $CaCl^2$ (sol. sursat.).

$x =$		1	1,5	15	30
y	obs.........	0,097	0,210	0,867	0,943
	calc........	»	0,211	0,856	0,925

(12) $K_4FeC^6N^4$.

$x =$		1	2
y	observé......	0,572	0,765
	calculé.......	»	0,756

(13) CoN^2O^6

$x =$		1	1,5
y	observé......	0,375	0,526
	calculé.......	»	0,520

(14) ZnN^2O^6.

$x =$		1	1,5
y	observé......	0,405	0,548
	calculé......	»	0,548

(15) $ZnSO^4$, poids spéc. de la sol. 1,3658.

$x =$		1	2	6	12
y	obs.........	0,209	0,474	0,783	0,903
	calc........	»	0,457	0,770	0,877

(16) PbN^2O^6

$x =$		1	1,3	2,6
y	obs..........	0,6195	0,697	0,851
	calc.........	»	0,692	0,832

En parcourant avec quelque attention les nombres de ce Tableau, on voit :

1° Que les courbes d'absorption ont en général une marche continue ;

2° Que dans leurs parties initiales, c'est-à-dire tant que les solutions restent concentrées, elles coïncident presque complètement avec la courbe théorique ;

3° Qu'elles s'en écartent d'autant plus que les solutions sont plus diluées, les coefficients s'accroissant plus rapidement que les ordonnées de la courbe théorique.

5. *Influence de la température.* — Au début du n° 3, nous avons admis hypothétiquement la relation $\frac{a}{b} = \frac{\alpha}{\beta}$ comme vraie pour les mélanges salins aqueux, en général ; mais la formule (3), qui en a été déduite, s'étant montrée applicable à un grand nombre de solutions salines différentes, cette relation a acquis en effet un sens général. On pouvait dès lors s'attendre à la retrouver en prenant pour dissolvant d'un sel quelconque l'eau à des températures différentes. On pouvait même croire que cette relation apparaîtrait précisément ici sous sa forme la plus

pure, les dissolvants étant alors chimiquement identiques. Cependant l'attente ne s'est pas confirmée, comme le montrent les nombres du Tableau III. Dans la première série d'expériences faites dans cette direction, les coefficients d'absorption de CO^2 dans l'eau, pour $t = 12°$, $15°,2$ et $18°,38$, sont : 1,1098 (d'après Bunsen), 1,000 et 0,896 (d'après mes propres expériences); et dans la deuxième : 1,000 et 0,896. Les nombres calculés d'après la relation $\frac{a}{b} = \frac{\alpha}{\beta}$ sont déduits, dans les deux séries, des nombres obtenus à la température la moins élevée.

Tableau III.

$t = 12°$	y	obs.....	0,301	0,844	0,893	NaCl
$t = 15,2$	y	obs.....	0,281	»	0,813	NaCl
		calc.....	0,279	»	0,810	NaCl
$t = 18,38$	y	obs.....	0,275	0,710	0,740	NaCl
		calc.....	0,250	0,681	0,720	NaCl
$t = 15,2$	y	obs.....	0,237	0,790		$NaNO^3$
$t = 18,38$	y	obs.....	0,223	0,728		$NaNO^3$
		calc.....	0,212	0,708		$NaNO^3$

L'écart avec la relation attendue est évident et s'observe partout dans le même sens, la diminution des coefficients avec la température étant partout moins grande que ne l'indique le calcul fait dans notre hypothèse.

Ainsi la chaleur semble agir sur le pouvoir d'absorption des solutions salines dans deux sens opposés : en abaissant ce pouvoir, comme cela s'observe sur les liquides en général, et en portant les coefficients au delà de ce que donne la relation

$$\frac{a}{b} = \frac{\alpha}{\beta}.$$

Malheureusement ces expériences n'ont pu être faites jusqu'à présent sur une plus grande échelle; aussi ne sont-elles mentionnées ici que dans le but de montrer que la

relation $\frac{a}{b} = \frac{\alpha}{\beta}$ peut servir de guide dans l'étude de l'influence de la température sur l'absorption des gaz.

6. En abordant la dernière des questions fondamentales de cette étude, celle qui concerne l'*influence de la composition des liquides salins sur l'absorption de* CO^2, nous allons recourir de nouveau à la relation $\frac{a}{b} = \frac{\alpha}{\beta}$, afin de trouver une règle générale pour la comparaison, et par là pour la classification des liquides salins de composition différente d'après leur pouvoir d'absorption.

Il nous suffira à cet effet d'apporter deux modifications successives aux conditions réelles pour lesquelles notre relation est valable. Cette relation peut être formulée ainsi :

Deux quantités égales d'un sel quelconque, étant dissoutes à volumes égaux dans deux liquides aqueux différents, donnent deux solutions dont les coefficients sont proportionnels à ceux des dissolvants.

Posant $\alpha = \beta$, nous arrivons à une proposition nouvelle :

Deux quantités égales d'un sel quelconque, étant dissoutes à volumes égaux dans un même liquide, donnent deux solutions douées d'un pouvoir d'absorption identique.

En substituant enfin, dans la dernière proposition, à l'expression « deux quantités égales d'un sel », les mots « deux quantités égales de deux sels semblables sous le rapport absorptiométrique », on obtient la troisième proposition :

Deux quantités égales de deux sels semblables, étant dissoutes à volumes égaux dans un même liquide, donnent deux solutions à pouvoir d'absorption égal ou presque égal, suivant le degré de ressemblance entre les sels.

Cette dernière proposition nous donne les éléments du

mode de comparaison cherché ; mais il y a ici une question à se poser. Dans la première et la seconde proposition, qui ont servi à déduire la troisième, il s'agit d'un seul et même sel, et l'égalité de poids représente en même temps l'équivalence chimique ; on peut donc se demander s'il ne serait pas plus juste de remplacer partout les mots « deux quantités égales » par l'expression « deux quantités équivalentes ». Nous n'avons en tout cas qu'à choisir entre les deux interprétations, en essayant de les appliquer l'une et l'autre.

Il y a aussi à tenir compte, dans cette comparaison, de ce que les courbes d'absorption ne sont d'accord avec la formule que dans leurs parties initiales. Nous n'établirons donc la comparaison qu'entre les solutions concentrées.

Le procédé étant ainsi trouvé, je vais essayer de montrer maintenant que nous n'avons pas besoin de recourir à de nouvelles expériences pour effectuer la comparaison cherchée, qu'elle peut se faire d'après les données déjà connues et réunies dans le Tableau II.

La dérivée seconde de la fonction $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$ a la forme

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{k\alpha e^{-\frac{k}{x}}}{x^4}(k - 2x),$$

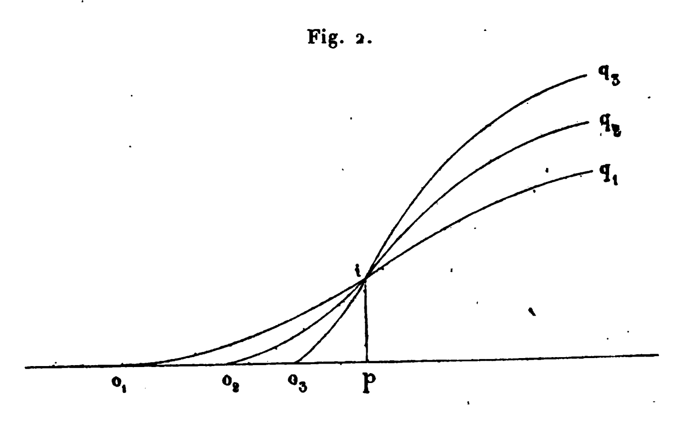
et indiquera, entre autres choses, que la courbe possède un point d'inflexion, dont les coordonnées sont

$$x = \frac{k}{2}, \qquad y = \alpha e^{-2}.$$

La valeur numérique de l'ordonnée de ce point ne variant qu'avec celle de α, il est évident qu'il existe, pour chaque valeur donnée de α une multitude infinie de courbes à équation $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$ qui, ayant l'ordonnée du point d'inflexion commune, diffèrent l'une de l'autre par

les valeurs numériques de $x = \frac{k}{2}$; et plus celles-ci sont grandes, moins l'ascension de la courbe est rapide et *vice versa*. C'est ce que l'on voit sur la figure ci-jointe par la

Fig. 2.



marche des courbes o_1q_1, o_2q_2 et o_3q_3 qui ont en i le point d'inflexion commun, et diffèrent l'une de l'autre par la longueur des abscisses o_1p, o_2p et o_3p.

Ainsi le paramètre k peut servir de mesure normale pour comparer les courbes dont l'équation est $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$ au point de vue de la rapidité de leur ascension. Or sa valeur est facile à trouver; comme dans toutes nos expériences $\alpha = 1$, on a

$$y = e^{-\frac{k}{x}},$$

d'où l'on tire, entre les valeurs correspondantes x_1, y_1 et x_2, y_2 de l'abscisse et de l'ordonnée

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{\log y_2}{\log y_1}.$$

Or, si nous faisons $x_1 = k$, l'ordonnée y_1 correspondante est $y_1 = e^{-1} = 0,3678$, et nous avons

$$\frac{k}{x_2} = \frac{\log y_2}{\log 0,3678},$$

équation dont on tire k, c'est-à-dire le volume d'une solution ayant pour coefficient $y = e^{-1}$, en y portant deux valeurs correspondantes pour x_2 et y_2 fournies par le Tableau II.

Un exemple suffira pour montrer comment se fait le calcul.

Dans le Tableau II, 100^{vol} de solution de NaCl, ayant pour coefficient $y = 0,281$, contiennent 31^{gr},56 de sel. Une solution de même concentration, contenant 1^{éq} de NaCl en grammes (58,5), aurait un volume $x_1 = 185,36$, et l'on obtiendrait alors

$$k = 185,36 \frac{\log 0,281}{\log 0,3678}.$$

Le calcul des valeurs de k, pour le dosage des sels à poids égaux, se fait de la manière analogue.

Ainsi, les solutions des sels vont être comparées (*voir* plus loin le Tableau V) d'après les valeurs numériques de leurs volumes pour $y = e^{-1}$, c'est-à-dire toutes les solutions ayant le même coefficient d'absorption 0,3678.

II.

7. Tels sont les faits fondamentaux qui doivent nous servir à nous former une idée générale sur le phénomène d'absorption de CO^2 par nos solutions salines. Afin de faciliter cette tâche, nous allons commencer par nous faire une idée préconçue du phénomène, dont nous tâcherons d'examiner tous les éléments au point de vue des faits recueillis dans les paragraphes précédents.

L'idée la plus simple qu'on puisse se faire sur l'absorption de CO^2 par les solutions salines, c'est que le dissolvant, l'eau, est l'unique milieu absorbant du gaz; que le sel ne prend part au phénomène qu'indirectement, en diminuant le pouvoir d'absorption du dissolvant; et

qu'en somme le phénomène est de l'ordre physique, n'étant qu'un cas spécial de la dissolution du gaz dans l'eau.

Indépendamment de sa simplicité, cette notion a pour elle : 1° le fait indiscutable de la participation directe du dissolvant à l'absorption; 2° le fait que l'absorption de CO^2 par les solutions salines se fait, comme l'absorption dans l'eau, suivant la loi de Dalton; 3° les faits connus au sujet de l'action des sels sur la tension de la vapeur d'eau et le pouvoir osmotique, faits qui témoignent d'une certaine attraction entre le sel et l'eau.

Examinons donc les principaux points de cette notion.

8. *Le dissolvant est-il le seul milieu absorbant du gaz dans les solutions salines?*

Pour répondre à cette question, prenons une solution aqueuse d'un sel quelconque, et ajoutons-y un volume égal d'eau. Soient a le coefficient du liquide salin à la température t; α celui de l'eau à la même température, et b le coefficient du mélange. La valeur de b restera évidemment toujours inférieure à $\frac{a+\alpha}{2}$, quelle que soit la concentration du liquide salin, tant que le sel diminuera le pouvoir d'absorption de l'eau dans laquelle il est dissous. Il est clair cependant que, pour une solution fortement diluée, l'action du sel sur le dissolvant peut devenir pratiquement inappréciable; alors on aura pour les coefficients des mélanges la relation $b = \frac{a+\alpha}{2}$; et cette valeur de b ne peut être dépassée tant que l'absorption provient uniquement du dissolvant. Dans ces conditions, en effet, la solution saline devient pratiquement de l'eau pure, dont le pouvoir absorbant ne peut changer par suite de l'arrivée d'eau nouvelle.

Or tout ceci s'applique très bien à la marche des courbes théoriques à équation $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$: les valeurs de leurs

ordonnées restant toujours au-dessous de celle de $\frac{a+\alpha}{2}$, et s'en approchent graduellement, sans jamais la dépasser.

Mais il en est autrement avec les courbes d'absorption qui, étant continues, présentent une ascension plus rapide que celle qui convient à l'équation (*voir* les nombres du Tableau II). La coïncidence de leurs parties initiales avec la courbe théorique n'est qu'apparente; aussi la relation $b < \frac{a+\alpha}{2}$ ne se retrouve qu'au début de leur marche, pour passer rapidement à l'égalité $b = \frac{a+\alpha}{2}$ et ensuite à l'inégalité $b > \frac{a+\alpha}{2}$. En d'autres termes, ces passages s'effectuent dans les courbes d'absorption à des degrés de dilution qui sont plutôt modérés qu'extrêmes. Voici quelques nombres du Tableau II qui démontrent la relation $b > \frac{a+\alpha}{2}$.

	a.	$\frac{a+\alpha}{2}$.	b.
NaCl..........	0,919	0,959	0,978
Na^2So.........	0,876	0,938	0,950
$CaCl^2$.........	0,867	0,933	0,943
$ZuSO^4$........	0,783	0,891	0,903
PbN^2O^4.......	0,697	0,848	0,851

Et voici une expérience qui prouve la même chose d'une autre manière, en montrant que, la dilution poussée plus loin, on arrive à des valeurs des coefficients d'absorption qui dépassent celle du dissolvant, c'est-à-dire de l'eau. Elle a été faite avec une solution de NaCl dite physiologique (0,6 pour 100) et avec l'eau qui a servi à sa préparation, sous des conditions aussi comparables que possible. Les données et les résultats en sont disposés comme dans le Tableau I.

	v.	t.	p.	A.	α.
			mm		
Eau.............	46,44	15°,2	115,20	5,366	1,004
			448,35	21,156	1,016
Sol. de Na Cl.....	46,44	»	92,39	4,508	1,050
			431,71	20,981	1,046

Il est clair que, dès que

$$b > \frac{a + \alpha}{2},$$

l'excédent d'absorption constaté par l'expérience ne peut provenir de l'eau. On peut même dire que la participation directe du sel à l'absorption du gaz commence déjà lorsque

$$b = \frac{a + \alpha}{2},$$

car on observe cette relation pour des dilutions très modérées, lorsque la quantité de sel est encore trop grande pour qu'on puisse lui dénier toute action sur l'eau.

Ainsi l'analyse détaillée de la marche des courbes d'absorption nous conduit aux conclusions suivantes :

1° Tant que les coefficients d'absorption suivent (approximativement) l'équation $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$, cette dernière relation peut être considérée comme l'expression absorptiométrique des attractions entre le *sel dissous* et le dissolvant, augmentant simultanément en volume, sans toutefois impliquer l'idée que, dans ces limites, l'absorption du gaz se fait exclusivement par le dissolvant.

2° Lorsque les coefficients d'absorption s'accroissent plus rapidement que les ordonnées des courbes théoriques, il doit se produire quelque changement dans l'état du sel dissous, et ce changement doit s'accentuer de plus en plus avec la dilution, puisque la participation du sel à l'absorption du gaz, qui en est l'expression, imperceptible au début, apparaît et s'accroît sous les mêmes conditions.

Afin de rendre la première de ces conclusions plus évi-

dente, je vais la compléter par un exemple qui prouve infailliblement que l'absorption peut suivre l'équation $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$ sans être explicable par l'action unique du dissolvant.

Une solution d'acide citrique, contenant dans

$$100^{cc} \begin{cases} 59^{gr},5 & C^6H^8O^7 \\ 63^{cc},6 & \text{aq (y compris l'eau de crist. de l'ac.).} \end{cases}$$

étant diluée avec de l'eau, a donné à 15°,2 :

$x =$		1	2	3	6	12	50
y	obs......	0,719	0,841	0,893	0,950	0,975	1,007
	calc.....	»	0,848	0,896	0,946	0,973	0,993

Donc, l'absorption suit en effet l'équation (3); et pourtant voici ce qui prouve qu'il faut y voir autre chose qu'une simple action absorbante de l'eau. Les quantités réelles de cette dernière, contenues dans les volumes de solutions

100	200	300	600	1200	5000

sont

63,6	163,6	263,6	563,6	1163,6	4963,6

En admettant que cette eau dissout CO^2 sans qu'il y ait intervention de $C^6H^8O^7$, les mêmes volumes de solutions (α étant égal à 1) auraient pu absorber tout au plus

63,6	163,6	263,6	563,6	1163,6	4963,6

vol. de gaz, tandis qu'en réalité ils en ont absorbé

71,9	168,2	267,9	570,0	1170,0	5000

Nous pouvons donc considérer comme résolue une des questions que nous nous étions posées dans le n° 7, et dire que *le sel prend une part directe à l'absorption de* CO^2 *par les solutions salines, part qui est imperceptible au début, mais s'accentue de plus en plus avec la dilution.*

Voyons maintenant comment cette conclusion s'accom-

mode de la loi de Dalton qui, en permettant de se représenter le phénomène sous une forme purement physique [1], semble en désaccord avec la conclusion que nous venons de faire.

Pour être bref, je vais prouver : 1° que l'absorption peut être compliquée par une action chimique entre le gaz et le liquide, sans cesser pour cela de suivre la loi de Dalton; et 2° que le fait de la participation du sel à l'absorption dont nous avons parlé précédemment est précisément un cas de ce genre.

9. Dans un travail publié en 1875 [2], j'ai prouvé : 1° que les sels à acides faibles subissent, dans leurs dissolutions, une décomposition partielle sous l'action de CO^2, avec mise en liberté d'une certaine quantité de leurs acides; 2° que la décomposition est favorisée par la dilution des liqueurs; 3° que la quantité de gaz qui prend part à l'action chimique se compose alors de deux parties, dont l'une est absorbée indépendamment de la pression, l'autre d'après la loi de Dalton; et 4° que cette dernière est d'autant plus grande que le liquide contient plus d'acide mis en liberté.

Ces observations ayant été faites sur des solutions des sels neutres, il était facile de prévoir qu'en acidulant ces dernières, on parviendrait à diminuer de plus en plus la partie de gaz absorbée indépendamment de la pression, sans faire disparaître la seconde; et cela m'a parfaitement réussi. Parmi les expériences de ce genre, je choisirai la plus instructive, celle dans laquelle $NaPH^2O^4$ joue le rôle d'un acide faible et Na^2PHO^4 celui d'un sel neutre, se décomposant sous l'action de CO^2 [3].

---

[1] L'absorption des gaz par les liquides homogènes suivant la loi de Dalton est considérée généralement comme un phénomène purement physique, parce que l'action réciproque des corps, du gaz et du liquide, en vertu de leur masse, trouve dans cette loi son expression la plus pure.

[2] *Mém. de l'Acad. des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XXII; 1875.

[3] La preuve absorptiométrique de cette décomposition a été don-

A cet effet, on a pris sept portions égales de PH^3O^4, dont la première, diluée à un certain volume avec de l'eau, était destinée à représenter, avec son pouvoir d'absorption, le premier membre de la série ci-dessous. Une deuxième portion servait à déterminer la quantité de lessive de soude nécessaire à la transformation de l'acide en $NaPH^2O^4$; cette quantité était de $19^{cc},1$. Enfin les cinq dernières portions, après avoir été additionnées de 4^{cc}, 8^{cc}, 12^{cc}, 16^{cc} et 20^{cc} de la même lessive, et diluées ensuite avec de l'eau à des volumes égaux à celui de la première portion, étaient destinées à figurer, avec leur pouvoir d'absorption, dans la série d'expériences commençant par la dissolution de l'acide libre.

Voici les résultats numériques de cette expérience dans laquelle la nature acide des liquides subsistait jusque chez l'avant-dernier terme de la série (c'est-à-dire Ac. + 16^{cc} lessive alcaline) :

	Nom des liquides					
	Ac.	Ac.+4	Ac.+8	Ac.+12	Ac.+16	Ac.+20
Coefficient..	0,732	0,701	0,650	0,645	0,666	0,795-0,786

L'addition de l'alcali à l'acide a eu d'abord pour effet une diminution de l'absorption, et cela aurait dû aller ainsi jusqu'à la transformation complète de l'acide en $NaPH^2O^4$. Cette limite passée, c'est-à-dire au delà de Ac + 19,1, l'absorption aurait dû commencer à monter (en vertu de l'action chimique entre CO^2 et une certaine quantité de Na^2PHO^4 dans le liquide) et prendre cet aspect caractéristique qui distingue l'action chimique du gaz. Au lieu de cela, nous voyons la courbe des coefficients monter entre A + 12 et A + 16, avant que la transformation de l'acide en $NaPH^2O^4$ soit accomplie, et l'absorption suivre d'abord la loi de Dalton, puis s'en écarter, mais presque insensiblement; car de Ac. + 16 à Ac. + 20

née, pour la première fois, par M. Fernet (*Ann. des Sciences nat.*, 4e série; 1857).

la quantité de gaz absorbée d'après cette loi monte, pour l'unité de volume du liquide, de 0,666 à 0,755, sur 0,019 (¹) de gaz absorbé indépendamment de la pression.

10. Après avoir écarté ainsi le préjugé très répandu de l'incompatibilité absolue de l'absorption du gaz, d'après la loi de Dalton, avec son action chimique sur le liquide, il devient facile d'appliquer les considérations du paragraphe précédent aux solutions des sels à acides forts, et d'expliquer la participation de ces sels à l'absorption de CO^2 dont nous avons parlé plus haut. Considérant d'abord que les affinités des acides forts pour les bases, comparées à celles des acides faibles, ne sont pas infiniment grandes, il est évident que, si CO^2 se montre capable de décomposer les sels formés par ces derniers, il doit en être de même avec les sels à acides forts, seulement à un degré de beaucoup inférieur. Comme première confirmation de cette idée, nous avons vu que la participation du sel à l'absorption du gaz, en général insignifiante, ne devient évidente que dans les solutions diluées, c'est-à-dire justement sous des conditions qui favorisent la décomposition. Indépendamment de ceci, je suis en possession de résultats expérimentaux qui démontrent plus directement la relation du fait en question avec la décomposition des sels. Voici, en effet, des nombres qui prouvent que :

Les courbes absorptiométriques des acides ont une marche plus concordante que celles des sels avec l'équation $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$; *à défaut de bases qui puissent fixer* CO^2, *les signes de la décomposition y manquent* (complètement?).

Acide citrique.

	$x =$	1	2	3	6	12	50
y	obs......	0,719	0,841	0,893	0,950	0,975	1,007
	calc.....	»	0,848	0,896	0,946	0,975	0,993

(¹) Ces deux dernières valeurs ont été tirées des données de l'expérience, à l'aide de la formule connue de M. Fernet.

Acide tartrique.

		1	2	3	60
$x =$		1	2	3	60
y	obs........	0,620	0,783	0,848	1,003
	calc.......	»	0,787	0,852	0,992

Acide métaphosphorique.

$x =$		1	64	128
y	obs..........	0,170	0,959	0,985
	calc..........	»	0,968	0,984

Ainsi tout s'accorde à nous faire penser que *le sel subit, sous l'influence de l'eau qui le dissout, un changement non seulement dans son état physique, mais aussi dans son état chimique.* Il se produit une espèce de dissociation du sel, dont la direction est déterminée par les affinités de l'eau pour ses parties constituantes. Le résultat en est l'affaiblissement des attractions mutuelles entre l'acide et la base saline, et ceci permet à l'acide carbonique de réagir avec cette dernière d'une manière d'autant plus marquée que l'effet mécanique de la dilution est plus grand.

11. Maintenant, suivant l'ordre que nous avons adopté dans le n° 7, il nous faudrait étudier la nature des attractions entre l'eau et les sels de composition différente ou, ce qui revient au même, comparer les sels d'après les règles exposées dans le n° 6, et examiner les résultats de cette comparaison. Mais, avant de le faire, il est indispensable d'étendre notre comparaison à une nouvelle série de sels qui est restée jusqu'ici en dehors de la discussion. Les sels de cette série, principalement ceux de K et Am, se distinguent des sels du groupe déjà étudié par leur avidité moindre pour l'eau, par une absorption de chaleur lors de leur dissolution, ainsi que par une particularité absorptiométrique qui concerne la partie initiale de leurs courbes d'absorption, c'est-à-dire celle qui se rapporte aux solutions concentrées. La loi de l'accroisse-

ment des coefficients d'absorption de ces sels peut être exprimée ainsi :

Les coefficients y se composent ici de deux parties dont l'une, la plus grande, s'accroît, comme les coefficients du groupe précédent, d'après l'équation $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$, *tandis que l'autre décroît avec la dilution, parallèlement à la quantité de sel dans la dissolution.* Ainsi, désignant par u et v les deux parties des coefficients observés (y), on obtient pour $x = 1, 2, 3, \ldots$ une série d'équations

$$y_1 = u + v,$$

$$y_2 = \sqrt{u} + \frac{v}{2},$$

$$y_3 = \sqrt[3]{u} + \frac{v}{3},$$

dans lesquelles les valeurs numériques de $y_1, y_2, \ldots$ sont données par l'expérience. En posant dans les deux premières équations $u = z^2$, on trouve facilement les valeurs de u et v pour toutes les concentrations possibles. Aussi voit-on dans le Tableau ci-joint, à côté des coefficients observés, les valeurs correspondantes calculées pour y dans les dilutions.

Tableau IV.

NH^4Cl, 100cc $\left\{ \begin{array}{l} 25^{gr},80\ NH^4Cl \\ 80^{cc},92\ aq. \end{array} \right\}$; $u = 0,589$; $v = 0,181$

$x =$	1	1,5	2	3	4	5	6
y obs...	0,770	0,819	0,858	0,896	0,930	0,941	0,956
y calc...	»	0,822	»	0,898	0,921	0,935	0,945

$N^2H^8SO_4$; $u = 0,250$; $v = 0,091$

$x =$	1	1,5	2	3	6
y obs....	0,341	0,457	0,546	0,677	0,826
y calc...	»	0,457	»	0,661	0,809

KCl 100cc $\left\{ \begin{array}{l} 28^{gr},2\ KCl \\ 87^{cc},4\ aq. \end{array} \right\}$; $u = 0,495$; $v = 0,084$

$x =$		1	2	3
y	obs...........	0,579	0,745	0,819
	calc..........	»	»	0,819

KBr, 100^{cc} $\left\{\begin{array}{l}50^{gr},31 \text{ KBr} \\ 83^{cc},21 \text{ aq.}\end{array}\right\}$; $u = 0,502$; $v = 0,077$

$x =$		1	2	3	6
y	obs........	0,579	0,748	0,819	0,908
	calc........	»	»	0,823	0,904

KI, 100^{cc} $\left\{\begin{array}{l}95^{gr},73 \text{ KI} \\ 69^{cc},33 \text{ aq.}\end{array}\right\}$; $u = 0,409$; $v = 0,097$

$x =$		1	2	3
y	obs..........	0,506	0,688	0,773
	calc..........	»	»	0,774

KSCy, 100^{cc} $\left\{\begin{array}{l}97^{gr},8 \text{ KSCy} \\ 45^{cc},33 \text{ aq.}\end{array}\right\}$; $u = 0,297$; $v = 0,090$

$x =$		1	2	3
y	obs...........	0,387	0,590	0,691
	calc..........	»	»	0,697

$NaClO^3$, 100^{cc} $\left\{\begin{array}{l}69^{gr},98 \text{ NaClO}^3 \\ 74^{cc},0 \text{ aq.}\end{array}\right\}$; $u = 0,243$; $v = 0,024$

$x =$		1	2	3
y	obs...........	0,267	0,506	0,625
	calc..........	»	»	0,631

Après s'être assuré, d'après les nombres de ce Tableau, que la marche des coefficients (y) suit pour les solutions concentrées la loi indiquée plus haut, il serait facile de se convaincre [1] que les valeurs numériques de u suivent d'abord l'équation $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$, puis s'en écartent dans le

---

[1] Il ne faudrait pour cela que calculer pour chaque série, d'après $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$ et $y_1 - v$, la valeur numérique de

$$y_2 - \frac{v}{2},\quad y_3 - \frac{v}{3},\quad \ldots$$

même sens que les coefficients des sels du premier groupe.

Ceci nous permet, d'un côté, d'affirmer que les sels de K et Am présentent, dans leur dilution, les mêmes signes de décomposition que ceux de Na, Mg, Ca, etc.; d'un autre côté, ces analogies entre les deux groupes nous mettent en état de comparer tous les sels sous le rapport de leur pouvoir d'absorption, en construisant les courbes absorptiométriques d'un groupe au moyen des valeurs totales de y, et celles de l'autre d'après les valeurs de u. Nous verrons dans la suite que cette réduction des coefficients du deuxième groupe, loin de nuire à la comparaison, en rend les résultats d'autant plus éclatants.

12. Conformément à ce qui a été dit dans le nº 6 relativement à la comparaison des solutions salines d'après leur pouvoir d'absorption, je donne, dans le Tableau V, les valeurs observées de y pour le premier groupe de sels, et ensuite celles de u pour le deuxième, qui m'ont servi à calculer les valeurs de k. Celles-ci, réunies en ordre décroissant dans le Tableau VI, sont calculées pour deux modes de dosage des sels : à poids égaux et à poids équivalents.

Tableau V.

Volume de la solution : 100^{cc}.

Premier groupe y.	Quantité de sel.	Coefficient.	*Second groupe u.*	Quantité de sel.	Coefficient.
	gr			gr	
NaCl......	31,56	0,281	KCl.......	28,20	0,495
$NaNO^3$....	62,52	0,244	KBr.......	50,31	0,502
NaBr......	69,04	0,221	KI........	95,73	0,409
Na^4SO^4....	28,44	0,233	KNO^3.....	23,51	0,781
LiCl.......	50,15	0,117	KSCy.....	97,80	0,297
$MgSO^4$....	31,50	0,188	$NaClO^3$...	66,98	0,243
$ZnSO^4$.....	40,00	0,209	NH^4Cl.....	25,80	0,589
$CaCl^2$.....	48,20	0,135	NH^4NO^3...	81,04	0,612
$BaCl^2$.....	33,10	0,479			

Tableau VI.

A poids égaux (100gr) et pour $y = 0,3678$.

$MgSO^4$	530,41
Na^2SO^4	511,25
$LiCl$	416,11
$CaCl^2$	414,94
$NaCl$	402,05
$ZnSO^4$	391,25
KCl	249,35
$NaNO^3$	229,02
$BaCl^2$	222,30
$NaBr$	218,56
$NaClO^3$	211,11
NH^4Cl	205,03
KBr	139,83
$KSCy$	124,13
KNO^3	105,10
KI	93,93
NH^4NO^3	60,59

A poids équivalents et pour $y = 0,3678$.

Premier groupe.	
$\frac{Na^2SO^4}{2}$	362,99
$\frac{MgSO^4}{2}$	318,25
$\frac{ZnSO^4}{2}$	315,35
$NaCl$	235,20
$\frac{BaCl^2}{2}$	231,20
$\frac{CaCl^2}{2}$	230,29
$NaBr$	225,12
$NaClO^3$	224,83
$NaNO^3$	191,56
Second groupe.	
KCl	186,02
$LiCl$	176,85
KBr	166,40
KI	156,02
$KSCy$	120,53
NH^4Cl	109,69
KNO^3	106,26
NH^4NO^3	48,47

En établissant au n° 6 les bases théoriques d'une comparaison des solutions salines au point de vue de leur pouvoir absorbant, nous avons laissé sans la résoudre la question de savoir sous quel mode de dosage ces solutions étaient le plus comparables, à poids égaux ou à poids équivalents. Les nombres du Tableau VI nous permettent de résoudre cette question, en prenant pour guide ce fait généralement reconnu que la valeur d'un principe de classification se juge d'après les mérites de la classification qu'il fournit.

A ce point de vue, la classification sur la base des poids égaux est évidemment défectueuse. Les limites entre les deux grands groupes de sels s'y trouvent effacées. En tête de la liste, on trouve deux sulfates, et le troisième, le sulfate de zinc, en est très éloigné, malgré sa ressemblance chimique avec $MgSO^4$. De même pour $CaCl^2$ et $BaCl^2$, pour KCl et KBr. D'un autre côté, LiCl et $CaCl^2$, $BaCl^2$ et NaBr se trouvent rapprochés d'une façon inattendue et inexplicable. Enfin, ni l'influence des bases, ni celle des acides ne se font sentir dans la succession des sels d'une manière régulière. Tout ceci se retrouve, au contraire, dans la série où les sels sont dosés par équivalents. Les limites entre nos deux groupes s'y sont maintenues, et les groupes se sont précisés eux-mêmes au point de vue chimique par le passage de $NaClO^3$ dans le premier et de LiCl dans le deuxième. A la tête de la série se trouvent ensemble les trois sulfates. La ressemblance absorptiométrique entre $MgSO^4$ et $ZnSO^4$, entre $BaCl^2$ et $CaCl^2$, étant frappante, a pour base la ressemblance chimique. La proximité absorptiométrique entre NaCl et NaBr est manifeste, et il en est de même de KCl, KBr et KJ, qui ne sont séparés l'un de l'autre que par LiCl. Enfin l'influence des bases et des acides se répète dans les deux groupes de sels de la même manière. Bref, les indications de cette série se laissent résumer ainsi :

Étant admis les principes de l'égalité des volumes et du dosage des sels par équivalents, comme bases de comparaison :

Les sulfates, les chlorures et les nitrates d'une base donnée se rangent d'après leur pouvoir d'absorption en une série ascendante ;

Les sels de sodium, de potassium et d'ammonium, formés par un acide donné, se succèdent d'après leur pouvoir d'absorption dans le même ordre ;

La ressemblance absorptiométrique des sels semble coïncider avec leur ressemblance chimique.

Ces faits, étant mis à côté des propriétés des sels déjà connues, nous mènent à des conclusions nouvelles.

Ainsi, l'ordre de succession des sels d'après les acides, coïncidant avec celui que présentent les sels sous le rapport osmotique, et l'ordre d'après les bases, coïncidant avec les différences de nos deux grands groupes des sels sous le rapport des effets thermiques qui accompagnent leur dissolution, nous pouvons en déduire avec assurance :

Que les différences dans le pouvoir d'absorption des sels sont déterminées en grande partie, sinon totalement, par les attractions entre le sel et l'eau qui le dissout.

De plus, ce dernier fait, étant rapproché de la marche continue des courbes absorptiométriques, suggère l'idée que les attractions entre le sel et l'eau sont de l'ordre physique; mais, d'un autre côté, le dosage des sels dans les solutions d'après les équivalents s'étant montré comme le seul possible pour leur comparaison, il est clair :

Que les sels dissous agissent sur leur dissolvant en vertu de leur masse chimique, présentant sous ce rapport une certaine analogie avec un sel combiné à son eau de cristallisation, et soumis à l'influence continue des causes qui décomposent graduellement cette combinaison.

A cela près, on pourrait croire la question de l'action de CO^2 sur nos solutions salines résolue dans tous ses traits principaux. Il suffirait d'admettre en effet que la différence dans le pouvoir d'absorption des solutions salines $\left(\text{tant que celles-ci suivent l'équation } y = ae^{-\frac{k}{x}}\right)$ n'est due qu'à la différence dans les attractions entre les sels et l'eau, pour que tous les faits fondamentaux de cette étude soient expliqués, sauf un seul, à savoir, l'écart que présentent les courbes absorptiométriques des sels de K

et Am, dans leurs parties initiales, avec la marche ordinaire des coefficients.

Aussi tâcherons-nous de prouver par les faits qu'il nous reste à examiner, que la conception générale (n° 7) qui nous a servi de guide dans toutes nos discussions n'a besoin, pour être vraie, que d'une seule correction.

Les phénomènes d'absorption s'expliquent en effet par les attractions mutuelles entre le gaz et les parties constituantes du milieu absorbant, mais ce dernier n'est pas représenté par le dissolvant seul; le sel, sitôt qu'il a changé son état physique, sitôt qu'il est dissous, perd son indifférence antérieure à l'action du gaz et prend, ainsi que le dissolvant, une part active à l'absorption.

En d'autres termes, les considérations que nous avons exposées dans le n° 10 doivent être étendues aux solutions les plus concentrées.

Les faits à l'appui de cette assertion provenant de diverses sources et n'en donnant une preuve que par leur ensemble, je suis forcé de les exposer successivement, l'un après l'autre.

13. *Preuves fournies par le mode d'absorption des sels de* K *et* Am. — Nous avons vu plus haut (n° 11) que les coefficients de ces sels sont composés de deux parties (u et v), dont l'une s'accroît d'après l'équation $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$, et l'autre ($v$) décroît parallèlement à la quantité de sel dans les solutions. Ce dernier point pourrait à lui seul suggérer l'idée d'une participation directe des sels du deuxième groupe à l'absorption de CO^2 dès leur première dissolution; mais, tant que les conditions réelles de ce mode d'action ne sont pas connues, la question reste indécise. Heureusement, il n'est pas difficile de découvrir ces conditions en examinant les propriétés absorptiométriques de NH^4NO^3, le dernier membre de notre système de sels

(comme nitrate et comme sel d'ammoniaque), et en se rappelant qu'il est connu pour sa grande dissociabilité dans l'eau.

La solution initiale du sel, contenant dans

$$100^{cc} \left\{ \begin{array}{l} 81^{gr},04\ NH^4NO^3, \\ 48^{cc},0\ aq., \end{array} \right.$$

étant diluée avec de l'eau, a donné à 15°,2

$x =$	1.	2.	4.	8.	16.	64.	128.
y	0,612	0,812	0,911.	0,962	0,989	1,006	1,010

une série qui est doublement intéressante.

D'abord elle présente dès le début un mode d'accroissement des coefficients, que nous n'avons retrouvé pour d'autres sels qu'à de fortes dilutions et que nous avons reconnu comme un signe certain de la décomposition du sel (n° 8). Nous avons en effet pour les quatre premiers coefficients

$$0,812 > \frac{0,612 + 1}{2},$$

$$0,911 > \frac{0,812 + 1}{2},$$

$$0,962 > \frac{0,911 + 1}{2}.$$

D'un autre côté, tous les coefficients de la série sont si grands qu'ils ne peuvent pas être déduits de l'absorption par l'eau, contenue dans les solutions. Voici les nombres :

	Pour les volumes				
	100.	200.	400.	800.	1600.
Abs. réelle...........	61,2	162,4	364,4	769,6	1582,6
Abs. d'après l'eau.....	48,0	148,0	348,0	748,0	1548,0

Peut-on douter après cela que le nitrate d'ammoniaque ne prenne une part active à l'absorption de CO^2 dès le début de sa dissolution, et que cela ne soit dû à sa grande

dissociabilité dans l'eau? Mais, dans notre système absorptiométrique, ce sel n'est qu'un terme de la série, chez lequel quelques-unes des propriétés communes à tous les sels sont plus prononcées que chez les autres; donc il est tout naturel de chercher la base réelle du phénomène en question dans la dissociabilité des sels par l'eau, du moins pour ceux d'entre eux qui, pareillement à NH^4NO^3, absorbent de la chaleur lors de leur dissolution.

Les preuves contenues dans le présent paragraphe ne concernent, il est vrai, que les sels de notre deuxième groupe; mais voyons si nous n'en trouverions pas d'autres pour le premier.

14. *Analogies absorptiométriques entre les sels à acides forts et les sels à acides faibles.* — Depuis les beaux travaux de M. Fernet (1), de M. Meyer (2), de MM. Meyer et Heidenhain (3), on sait que les solutions salines, ayant de l'affinité chimique pour l'acide carbonique, en absorbent une partie indépendamment de la pression, et l'autre suivant la loi de Dalton. Or, d'après la thèse que je soutiens, la totalité du gaz absorbé par les solutions des sels à acides forts se compose également de deux parties, l'une provenant de l'absorption par le sel dissous, l'autre de l'absorption par le dissolvant. La première (quoique suivant la loi de Dalton) correspond à la partie du gaz que nous venons de voir dans le cas précédent absorbée indépendamment de la pression, la seconde à celle qui suit la loi de Dalton. La justesse de cette supposition étant admise, il fallait s'attendre à retrouver entre les sels de K, Na, Ba, etc., formés par un acide faible quelconque, les mêmes relations (absorptiométriques) réci-

(1) *Du rôle des princ. élém. du sang dans la resp.* (*Ann. des Sc. nat.*, 4e série, 1857).

(2) *Die Gase d. Blut.* (*Zeitschr. f. rat. Med., n. F.*, Bd. VIII, 1857).

(3) *Ueber die Verh. d. Kohlens. u. s. w.* (*Stud. d. phys. Inst. zu Breslau*, Leipzig, 1863).

proques que nous avons vues subsister pour les sels correspondants à acides forts. Ainsi, l'absorption indépendante de la pression devait être plus grande pour un sel de K que pour celui de Na, et celle de ce dernier se montrer égale à l'absorption chimique d'un sel de Ba (*voir* les données numériques du Tableau VI). Cette supposition s'est complètement confirmée.

Dans l'expérience qui va suivre, trois portions égales d'acide acétique neutralisées (phénol de phtaléine comme indicateur) par KHO, NaHO et BaH^2O^2 et additionnées ensuite d'eau à trois volumes égaux représentaient les trois liquides initiaux à comparer; puis chacun d'eux a été dilué avec de l'eau à volumes quatre et seize fois plus grands. Le volume du liquide absorbant ($46^{cc},44$) ainsi que la température de l'expérience ($15°,2$) ont été partout les mêmes. Les volumes du gaz absorbé sont réduits à 0° et 1000^{mm}; vx représente la valeur totale de l'absorption indépendante de la pression, et y le coefficient d'absorption pour la partie du gaz qui suit la loi de Dalton. Les valeurs de vx et y sont calculées d'après la formule connue de M. Fernet.

Volume 1.

$KC^2H^3O^2$		$NaC^2H^3O^2$.		$Ba(C^2H^3O^2)^2$.	
Pression.	Absorption totale.	Pression.	Absorption totale.	Pression.	Absorption totale.
111,07	50,294	194,29	44,874	L'obs. n'a pu être faite à cause d'un précipité qui s'est produit pendant l'absorption.	
125,04	51,068	225,02	46,825		
$vx = 44,14$		$vx = 34,36$			
$y = 1,193$		$y = 1,367$			

Volume 4.

$KC^2H^3O^2$		$NaC^2H^3O^2$.		$Ba(C^2H^3O^2)^2$.	
292,15	37,913	367,61	31,017	347,50	31,606
349,16	41,650	458,53	36,456	401,51	35,135
$vx = 18,76$		$vx = 9,02$		$vx = 8,515$	
1,411		$y = 1,288$		$y = 1,430$	

Volume 16.

396,76	29,260	416,91	27,020	415,77	26,963
467,48	33,554	500,40	31,558	499,90	31,421
$vx = 5,17$		$vx = 4,41$		$vx = 4,93$	
$y = 1,193$		$y = 1,167$		$y = 1,143$	

On voit, en effet, que les valeurs de vx (c'est-à-dire les quantités de gaz absorbées par suite de la décomposition du sel), pour le sel de K, surpassent celles de $NaC^2H^3O^2$, et que l'absorption chimique de CO^2 par les sels de Na et de Ba est presque la même.

14. *Analogies entre les solutions des sels à acides forts et les mélanges des acides liquides avec de l'eau.* — Si nous possédions un sel quelconque, liquide de sa nature, c'est-à-dire sans addition d'eau, ses mélanges avec cette dernière présenteraient évidemment le moyen le plus simple de résoudre la question de savoir si la marche des coefficients suivant l'équation $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$ est compatible avec l'absorption simultanée de CO^2 par les deux composants du mélange. A défaut de sels de cette nature, le mieux était de se servir dans ce but des acides liquides, et le choix le plus naturel devait porter évidemment sur SH^2O^4, HCl et NHO^3.

Mais la tension de vapeur des derniers acides, ainsi que celle de leurs mélanges avec de l'eau, n'étant pas connues, j'ai dû me borner à l'acide sulfurique, en y ajoutant l'acide lactique.

Les expériences, avec ce dernier, faites à la température de 15°,2, m'ont donné :

$C^3H^6O^3$.

$x =$	1.	2.	4.	8.
y.....	1,438	0,956	0,935	0,970

Tout est surprenant dans ces résultats. Le coefficient de l'acide pur (1,438), malgré la consistance sirupeuse du liquide, surpasse de beaucoup celui de l'eau à la même température (1,000). L'addition de l'eau à l'acide, volume pour volume, n'a été accompagnée ni d'un développement notable de la chaleur, ni d'une contraction appréciable des volumes mélangés; et cependant l'expérience montre que les deux liquides, après avoir été mélangés, ont dû subir dans leurs propriétés absorptiométriques un changement notable qui s'est maintenu jusque dans le dernier terme de la série. Si ces mélanges étaient, en effet, de nature purement physique, leurs coefficients d'absorption, en diminuant graduellement, auraient dû rester constamment au-dessus de 1,000. Au lieu de cela, nous les voyons diminuer d'abord rapidement (de $x = 1$ à $x = 2$), puis lentement (de $x = 2$ à $x = 4$) et prendre, à partir de $x = 4$, une marche inverse, c'est-à-dire ascendante, toutefois sans atteindre la valeur du coefficient de l'eau.

A en juger d'après ces effets, les liens qui unissent les deux liquides mélangés sont plutôt de nature chimique et restent tels jusque dans le dernier membre de la série, tant que les coefficients des mélanges diffèrent de ceux de leurs composants. Mais ici le fait n'a pour lui que des preuves absorptiométriques, tandis que, dans les phénomènes analogues présentés par les mélanges aqueux de SH^2O^4, il est appuyé, comme on va le voir, sur d'autres bases plus solides.

Dans les expériences qui vont suivre, v représente le volume du liquide absorbant, t la température, p la pression, A les absorptions totales et y les coefficients.

SH^2O^4.

Noms.	*v.*	*t.*	*p.*	A.	*y.*
SH^2O^4............	35,825	17°	656,39	21,925	0,932
			774,56	25,860	0,932
92^{gr} $SH^2O^4 + 3^{gr}$ aq.	»	»	658,51	20,097	0,851
			708,26	21,642	0,852
			917,47	28,061	0,852
92^{gr} $SH^2O^4 + 8^{gr}$ aq.	»	»	680,67	17,556	0,719
			862,15	22,182	0,718
$SH^2O^4 + H^2O$.....	»	»	699,33	16,656	0,665
			752,67	17,975	0,666
			971,05	23,230	0,667
$SH^2O^4 + 2(H^2O)$..	»	»	686,46	17,363	0,706
			750,77	18,915	0,703
			953,59	24,106	0,705
$SH^2O^4 + 58(H^2O)$.	»	»	670,76	20,600	0,857
			815,35	25,073	0,857

Ici, comme dans le cas précédent, la courbe des coefficients s'abaisse d'abord pour monter ensuite; mais le point de transition est marqué maintenant par un effet chimique : tant que la transformation de SH^2O^4 en $SH^2O^4+H^2O$ ne s'est pas accomplie, les coefficients des mélanges s'abaissent continuellement, et ce n'est qu'à partir de ce point qu'ils commencent à monter. Sous tous les autres rapports les phénomènes ne diffèrent en rien de ce que nous avons vu plus haut. Le coefficient de l'acide pur étant 0,932 et celui de l'eau à la température de 17°, 0,961, la relation entre ces coefficients et ceux des mélanges est évidemment la même que dans le cas précédent : les propriétés absorptiométriques des composants ont disparu dans les mélanges et le pouvoir d'absorption dans ces derniers reste, malgré la dilution notable de SH^2O^4, dans le dernier terme de la série, constamment au-dessous de celui de l'eau.

A ce titre, nous pouvons examiner les deux cas ensemble, en tâchant d'abord d'expliquer les phénomènes observés,

c'est-à-dire, de les déduire de l'action réciproque des trois corps, l'acide liquide, l'eau et le gaz, et d'appliquer ensuite, autant que cela est possible, l'explication trouvée aux phénomènes d'absorption de CO^2 par les mélanges aqueux salins.

Heureusement, l'explication dans le sens indiqué est facile à donner, si l'on admet, ce qui me paraît parfaitement plausible, que les attractions ou les affinités entre l'acide liquide, l'eau et le gaz, quoique différentes de degré de l'un à l'autre, sont toutes du même ordre. Ceci admis, il devient d'abord évident que l'addition de l'eau à l'acide, quelle qu'en soit la proportion, doit toujours avoir pour effet une saturation des affinités mutuelles des deux corps, suivie d'un affaiblissement de leurs affinités pour CO^2, d'autant plus marqué que les attractions entre les liquides sont relativement plus fortes. De plus, tant que l'acide prédomine beaucoup dans le mélange, les phénomènes d'absorption auront toujours le même aspect que si l'eau ajoutée agissait seule, en déprimant le pouvoir d'absorption de l'acide; dans les mélanges fortement dilués, c'est au contraire l'acide qui semblera jouer le même rôle par rapport à l'eau; mais, en réalité, la dépression du pouvoir d'absorption sera toujours réciproque. Enfin, si les deux affinités entre les deux liquides ont un caractère tant soit peu chimique, il doit exister pour eux un certain équilibre de masses, marqué par un maximum d'effet. Tant que ce dernier n'est pas atteint, l'addition de l'eau doit abaisser de plus en plus le pouvoir d'absorption des mélanges; mais cela ne peut durer indéfiniment, car la masse d'eau, avec son pouvoir d'absorption de moins en moins affaibli par l'action de l'acide, devient dans les mélanges de plus en plus prédominante, et les coefficients de ceux-ci doivent nécessairement s'accroître, en s'approchant graduellement de celui de l'eau.

Ainsi tous les traits principaux des phénomènes sont en

effet faciles à expliquer, en nous mettant au point de vue que nous venons d'exposer.

Essayons maintenant d'étendre cette explication aux solutions des sels à acides forts.

15. Les courbes absorptiométriques des sels ayant toutes, sans exception, une marche ascendante, les mélanges acides ne sont comparables aux solutions salines qu'à partir du moment où la phase de l'hydratation de l'acide est déjà dépassée. Or pour les sels, sitôt qu'ils sont dissous, ce point est dépassé également.

En parlant des mélanges acides fortement dilués, nous avons vu que l'absorption de CO^2 présente le même aspect que si la substance dissoute agissait seule, en déprimant le pouvoir d'absorption de l'eau.

Mais pour les sels le phénomène présente justement le même aspect.

Les courbes absorptiométriques des sels suivent approximativement l'équation $y = \alpha^{-\frac{k}{x}}$; mais la même chose peut se dire des deux derniers coefficients de l'acide lactique (de $x = 4$ à $x = 8$), car $\sqrt{0,935} = 0,967$ et l'observation a donné 0,970.

Cependant, à côté de ces analogies, il y a un fait qui, indubitable pour les mélanges acides, n'a pas pu être trouvé jusqu'à présent pour les mélanges salins, je veux dire l'action déprimante de l'eau sur le pouvoir d'absorption de l'acide, qui est l'inverse de l'action analogue de ce dernier sur l'eau. En existe-t-il des traces dans les liquides salins et comment les trouver? La question est d'autant plus délicate que, comme nous le savons, l'eau, en agissant peut-être dans le sens supposé, agit aussi en sens contraire, en dissociant le sel de plus en plus et en participant à l'absorption du gaz par l'accroissement de sa masse. La solution de cette question a été trouvée par moi accidentellement, et en voici le sens.

Prenant le fait de la dépression réciproque du pouvoir d'absorption entre le sel et son dissolvant comme prouvé et comme provenant de leurs affinités mutuelles, il est facile de concevoir que l'introduction dans la solution d'un nouveau sel, ayant de l'affinité pour l'eau et n'en possédant presque aucune pour le sel primitivement dissous, doit avoir pour effet :

1° Un affaiblissement du pouvoir d'absorption du mélange, car la quantité des sels qui lient les affinités de l'eau s'est accrue dans la solution;

2° Un accroissement de ce même pouvoir, car le nouveau sel contribue de sa part à l'absorption totale de gaz;

3° Un affaiblissement plus ou moins notable des affinités de l'eau pour le sel primitivement dissous, car, avant l'introduction du nouveau corps, elles n'agissaient que sur ce sel, tandis que maintenant elles sont réparties entre deux corps. En d'autres termes, les deux sels ne peuvent conserver dans la solution mélangée le même pouvoir d'absorption qu'ils ont en dehors du mélange; ils doivent y entrer avec des coefficients agrandis.

Le dernier de ces effets pouvant être facilement trouvé par le calcul, il est facile de voir, dans chaque cas particulier, si l'accroissement des coefficients dans le sens indiqué a effectivement lieu. Mais, sitôt que le résultat du calcul est affirmatif, il devient parfaitement indifférent de savoir si l'accroissement est dû à l'une ou l'autre des causes indiquées plus haut, car, dans les deux cas, la participation directe des sels à l'absorption du gaz reste également prouvée.

Les effets les plus frappants dans ce sens s'observent sur les mélanges de sels aux acides faibles avec des sels aux acides forts, et ceci est facile à comprendre, vu que, dans ce cas, la différence entre les affinités des sels pour l'eau est relativement très forte.

Voici un exemple de ce genre. 3 volumes égaux d'une solution aqueuse de lactate de potasse ont été additionnés: α, le premier, de trois volumes d'eau, β, le deuxième, d'un volume d'eau +2 volumes d'une solution aqueuse de KCl, γ, le troisième, de 3 volumes de la même solution de KCl. Le coefficient de cette dernière étant, à 15°, 0,5338, et le volume du liquide absorbant, 46,44, les mélanges m'ont donné à la même température :

α.		β.		γ.	
Pression.	Absorption totale.	Pression.	Absorption totale.	Pression.	Absorption totale.
426,64	22,94	449,54	21,26	452,83	20,93
528,37	27,44	570,67	25,66	579,60	25,28
$vx =$ 4,06		$vx =$ 4,954		$vx =$ 5,41	
$vy =$ 18,88 (1)		$vy =$ 16,31		$vy =$ 15,52	
$y =$ 0,9528		$y =$ 0,781		$y =$ 0,738	

L'addition de KCl a augmenté, comme le montrent les valeurs de vx, l'absorption chimique du gaz ; mais cet effet, comparé à celui qui concerne les parties de gaz absorbées d'après la loi de Dalton, est insignifiant : l'effet vraiment surprenant, c'est l'abaissement peu notable des valeurs de vy; et ceci devient encore plus frappant, sitôt que l'on trouve par le calcul quels devraient être les coefficients y dans β et γ, dans le cas où les deux sels entreraient dans les mélanges avec les coefficients qui leur sont propres en dehors de ceux-ci. On y parvient à l'aide du raisonnement suivant :

Les trois liquides α, β et γ peuvent être considérés comme des solutions à volumes égaux d'un et même sel, $KC^3H^5O^3$, dans trois liquides différents : eau et deux solutions aqueuses de KCl de concentration différente.

(1) Les valeurs de vy se rapportent à la première des deux pressions.

Dans β, 2 volumes de KCl dissous sont répartis dans 4 volumes du mélange ; par conséquent, le coefficient du dissolvant devrait être ici $\sqrt{0,5388}$, et celui du dissolvant dans γ, pour les mêmes raisons, $\sqrt[4]{0,5338^3}$. Ainsi, d'après la loi de proportionnalité entre les coefficients des solutions et ceux de leur dissolvant, nous aurions

Pour les deux premiers liquides...... $0,9528 : y = 1 : \sqrt{0,5338}$
Pour le premier et le troisième liquide. $0,9528 : y = 1 : \sqrt[4]{0,5338^3}$

D'après ces relations, y dans β aurait dû être 0,696 au lieu de 0,781 ; et, dans γ, 0,595 au lieu de 0,738. Ces résultats confirment donc notre interprétation des phénomènes.

Dans les mélanges des sels à acides forts, l'effet correspondant est beaucoup moindre ; mais il existe cependant, même pour les sels les moins dissociables par l'eau, comme le sont Na^2SO^4 et NaCl. Les exemples de cette dernière catégorie étant les plus décisifs pour la thèse que je soutiens, j'en cite un.

Une solution de NaCl, pour laquelle, à 15°,2, $y = 0,586$, a été mélangée dans deux proportions différentes avec une solution de Na^2SO^4 donnant à 15°, 2 $y = 0,542$. Les deux mélanges

1 vol. de NaCl dissous + 3 vol. de Na^2SO^4 dissous
3 » » + 1 » » »

ont donné à 15°, 2

Le premier.............. $y = 0,561$
Le second............... $y = 0,580$

Si les deux sels eussent conservé dans les solutions mélangées les coefficients qu'ils ont en dehors des mélanges, les coefficients de ces derniers auraient dû être, d'après

la loi mentionnée plus haut,

Dans le premier cas........ $\sqrt[4]{0,586} : y = 1 : \sqrt[4]{0,542^3}$

Dans le second cas......... $\sqrt[4]{0,586^3} : y = 1 : \sqrt[4]{0,542}$

c'est-à-dire

$y = 0,552$ au lieu de $0,561$

$y = 0,574$ » $0,580$

Les nombres observés surpassent même ceux qu'on obtient à l'aide d'un raisonnement, du reste, entièrement inadmissible, d'après lequel un mélange de solutions salines différentes ne serait qu'une juxtaposition des liquides sans aucune action réciproque. D'après cette conception, les valeurs de y seraient, en effet,

$$y = 0,586.\tfrac{1}{4} + 0,542.\tfrac{3}{4} = 0,556,$$
$$y = 0,586.\tfrac{3}{4} + 0,542.\tfrac{1}{4} = 0,575.$$

Ainsi *tous les sels, sitôt qu'ils sont dissous, prennent une part active à l'absorption de* CO^2, *suivant le degré de leur dissociation dans l'eau.*

La conclusion générale à laquelle nous conduit l'ensemble des faits, peut donc être formulée de la manière suivante :

Une solution saline, comme milieu absorbant de CO^2, *ne saurait être mieux comparée qu'à une combinaison chimique extrêmement faible de l'eau avec le sel, qui se trouve, dès le début de sa dissolution, dans un état de dissociation dont la direction est déterminée par les affinités entre ses composants et l'eau.*

Les attractions entre l'eau, le sel dissous et l'acide carbonique étant du même ordre, ce dernier réagit avec les deux parties de la solution à la fois, ayant à vaincre leurs affinités mutuelles.

INFLUENCES COMPARÉES DU SULFATE DE FER ET DU SULFATE DE CHAUX SUR LA CONSERVATION DE L'AZOTE DANS LES TERRES NUES, ET SUR LA NITRIFICATION;

Par M. P. PICHARD.

Après avoir montré l'action favorable, sur la nitrification, des sulfates que l'on peut rencontrer dans le sol, notamment du sulfate de chaux (*Comptes rendus,* 16 mai 1884 et 9 septembre 1889), il nous a paru intéressant d'étudier, à cet égard, l'action du sulfate de fer, préconisé non seulement comme anticryptogamique et insecticide, mais encore comme un véritable engrais ou excitant de la végétation.

Nous avons, à cet effet, incorporé du sulfate de fer dans un mélange de sable siliceux pur et d'une matière organique azotée, le tourteau de coton.

Pour varier les conditions de l'expérience et se rapprocher de la composition des terres végétales, nous avons additionné quelques-uns des sols artificiels de carbonate de chaux et d'argile.

Comparativement à l'action du sulfate de fer, nous avons introduit dans un de nos sols un sel organique de fer, le lactate, susceptible de se rencontrer dans les terres ordinaires, facile à préparer et à peser sous forme solide, et dans un autre, du sesquioxyde de fer.

Il nous a semblé instructif d'instituer une deuxième série d'expériences avec des sols renfermant les mêmes matériaux, mais en y substituant le sulfate de chaux au sulfate de fer.

Les mélanges ont été placés dans des vases cylindriques en faïence émaillée, au fond desquels on a disposé un lit de fragments de verre formant une véritable chambre

accessible à l'air extérieur, grâce à un tube de verre large, aboutissant au centre de cette couche et traversant la masse terreuse obliquement pour sortir au dehors un peu au-dessus des bords du vase. Les tubes servent aussi à l'introduction de l'eau distillée destinée à humecter la masse par infiltration capillaire de bas en haut.

Ce dispositif peut suffire, faute de pots en verre, entaillés à leur base et reposant dans des cuvettes, que nous avions employés dans nos expériences précédentes.

NATURE ET COMPOSITION DES MATÉRIAUX.

Le tourteau de coton a été employé à l'état pulvérulent. La dose introduite dans les sols est de 20^{gr} par kilogramme, correspondant à environ 1^{gr} d'azote (exactement 0^{gr},982). Le tourteau a donné à l'analyse :

	Pour 100.
Azote nitrique	0,01
» ammoniacal	traces
» organique	4,90
Azote total	4,91

Les autres éléments n'ont pas été dosés.

Le sable siliceux est du sable de verrerie, blanc et fin, employé dans les verreries de la Seine-Inférieure, provenant de la Champagne. Il est d'une grande pureté, ne renfermant que des traces de fer, de chaux, de magnésie et de potasse.

L'argile provient de Forges-les-Eaux; elle est grise, compacte, utilisée pour la fabrication des produits réfractaires, notamment pour les pots de verrerie. Le bloc qui nous a servi, choisi avec soin par notre ami M. Dubuc, professeur à l'École d'Agriculture d'Aumale, ne renfermait pas traces de calcaire ni d'azote.

Le calcaire et le plâtre ont été fournis par du carbonate de chaux et du sulfate de chaux précipités parfaitement purs.

Le sulfate de protoxyde de fer cristallisé pur a été desséché pour en faciliter la pulvérisation, et, par suite, les pesées. Porté à l'étuve à 104°, le sel a pris une teinte blanc verdâtre. La perte en eau a été de 40 pour 100. $0^{gr},6$ de ce sel correspondent à 1^{gr} de sulfate cristallisé du commerce. Les chiffres portés dans nos Tableaux se rapportent au sulfate cristallisé tel qu'on l'emploie en Agriculture.

Le lactate de fer a été préparé en décomposant le sulfate de protoxyde de fer par du lactate neutre de baryte, obtenu en dissolvant à saturation de la baryte caustique dans de l'acide lactique.

Le lactate de fer très pur, après filtration et évaporation, a présenté un résidu cristallin jaune verdâtre, facile à pulvériser, à peser et à incorporer.

Le sesquioxyde de fer provient de la calcination du sulfate de protoxyde.

PRÉPARATION DES MÉLANGES.

L'argile a été brisée en petits fragments, exposée à l'air et au Soleil pour en faciliter la dessiccation, puis pulvérisée finement.

Les sels et l'oxyde de fer, desséchés un peu au-dessus de 100°, ont été mélangés intimement avec le tourteau, puis avec l'argile et le tout bien brassé avec le sable siliceux.

Les mélanges ont été ensuite introduits dans les vases, où l'on avait disposé préalablement la couche de verre concassée, légèrement humectée pour rendre le sable moins coulant à son contact et ménager des vides au milieu des fragments, et enfin le tube de verre traversant obliquement les vases, du centre de la base au bord supérieur.

Le sulfate de fer entre dans la plupart des mélanges, à la dose de 1^{gr} par kilogramme de terre, dose supérieure à celle qu'on emploie habituellement quand on l'utilise

comme engrais (100 à 300^{kg} à l'hectare), mais se rapprochant de celles destinées à combattre les maladies cryptogamiques autres que l'anthracnose et les chancres des arbres soit à l'état solide, soit à l'état de solution.

Dans deux sols on a doublé et triplé la dose de sulfate de fer.

Le lactate de fer contient le poids de fer correspondant à 1^{gr} de sulfate de protoxyde, par kilogramme de terre.

Le sesquioxyde de fer a été employé à la dose de 2^{gr} par kilogramme de terre, correspondant à une proportion de fer quadruple environ de celle contenue dans 1^{gr} de sulfate. Le carbonate de chaux est à la dose de 1 pour 100, le sulfate de chaux à $\frac{5}{1000}$. L'argile a été mêlée dans la proportion de 10 pour 100.

Comme témoins on a préparé des mélanges renfermant : sable siliceux et tourteau; sable siliceux, argile et tourteau ; sable siliceux, carbonate de chaux et tourteau; sable siliceux, argile, carbonate de chaux et tourteau.

Les vases ainsi préparés ont reçu, le 2 mai 1890, chacun, 200^{cc} d'eau distillée introduite par le tube, un autre, 10^{cc} d'eau mise en contact pendant quelques heures avec la terre nitrifiante, puis décantée.

Le 10 mai, on a ajouté encore 240^{cc} d'eau; puis, les vases ont été recouverts d'une coiffe de gaze pour empêcher les mouches d'y déposer leurs œufs. Les vases ont été ensuite placés sous un hangar largement ouvert à l'air et offrant un abri suffisant contre la pluie, les poussières et les débris divers soulevés par le vent. Ils sont restés en expérience du 2 mai au 12 décembre.

OBSERVATION DES VASES EN EXPÉRIENCE.

Dans la première quinzaine de juin, on a constaté dans tous les vases la présence de l'ammoniaque; dans quelques-uns seulement des traces d'acide azoteux ou d'acide

azotique. Un mois après, la présence de l'acide azotique était constatée dans tous les sols.

TRAITEMENT DES MÉLANGES POUR LES DOSAGES.

Les parois intérieures des vases ont été grattées avec soin pour en détacher les portions de sol adhérentes, puis la masse a été portée à l'étuve et chauffée à 70°. On a ensuite écrasé les mottes et tamisé pour séparer les fragments de verre, enfin desséché au Soleil et pulvérisé.

Après un brassage convenable, on a prélevé une portion qui a été mise en flacons bouchés pour l'analyse ultérieure.

MÉTHODES DE DOSAGE.

L'azote nitrique a été dosé par la méthode de M. Schlœsing, réduction de l'acide azotique par le protochlorure de fer.

L'ammoniaque a été dosée par le procédé Boussingault, déplacement de l'ammoniaque par la magnésie calcinée. L'azote total a été dosé par la méthode Kjelhdal, que l'on a modifiée en ajoutant un peu d'amidon pur, donnant lieu à un dégagement considérable de gaz acide sulfureux dans le traitement par l'acide sulfurique, de manière à réduire complètement l'acide azotique.

Les résultats sont consignés dans le Tableau ci-joint.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

L'addition de sulfate de fer au sable a réduit beaucoup la perte d'azote (nos 1 et 9). Les quantités d'ammoniaque et d'acide azotique retrouvées sont en même temps plus considérables. Dans le sable siliceux pur, la déperdition d'azote est énorme, comme nous l'avions constaté dans nos expériences antérieures. Le sulfate de fer, en transformant partiellement le carbonate d'ammoniaque, sel fixe, di-

minue la déperdition. A cet égard, l'action du sulfate de fer est très nette.

Elle est plus marquée que celle du sulfate de chaux (n° 3) moins rapidement solubilisé que le sulfate de fer. Par contre, les quantités d'azote nitrique et d'azote ammoniacal retrouvées sont plus grandes avec le sulfate de chaux.

Le sulfate de fer additionné au sable siliceux mélangé de carbonate de chaux (n°s 2 et 10) a produit moins d'effet que dans le sable siliceux pur, soit par la transformation partielle du sulfate de fer en sulfate de chaux, soit par la décomposition plus rapide des matières azotées au contact du carbonate de chaux, l'influence destructive de ce dernier sel contrebalançant l'action conservatrice antiseptique du sulfate de fer. L'effet a été nul, quant à la proportion d'azote total conservée. Cependant la dose définitive d'azote ammoniacal est plus grande avec le sulfate de fer, mais la dose d'azote nitrique moindre.

Si l'on compare l'effet produit par le sulfate de chaux dans les mêmes conditions (n° 4), la perte d'azote est moindre, 30,61 pour 100 au lieu de 42,85, et le gain en azote nitrique plus grand, 13,67 pour 100 au lieu de 2,55. Mais il reste un peu plus d'azote ammoniacal dans le mélange au sulfate de fer, 10,40 pour 100 au lieu de 8,67.

Dans les terres avec sulfate de chaux, la nitrification est plus active.

L'introduction du sulfate de fer dans la terre argilo-sableuse (n°s 5 et 11) n'a pas sensiblement diminué la perte d'azote 18,98 pour 100 au lieu de 20,40 pour 100. Par contre, le sulfate de chaux a réduit la déperdition à 1,20 pour 100. Dans cette terre, le sulfate de fer a favorisé la nitrification; le gain en azote nitrique s'est élevé de 5,10 pour 100 à 15,92 pour 100. Avec le sulfate de chaux, il a atteint 23,67 pour 100.

Le gain en azote ammoniacal est plus élevé dans la terre

argileuse, 16,94 pour 100, et dans la terre plâtrée, 26,53 pour 100, que dans la terre vitriolisée, 12,75 pour 100.

La supériorité du plâtre sur le sulfate de fer dans la terre argilo-siliceuse est bien marquée.

Elle l'est encore plus, surtout quant à la nitrification, dans la terre argilo-siliceuse additionnée de carbonate de chaux. Dans cette terre (nos 7 et 12) le sulfate de fer a diminué un peu le gain en azote nitrique, 6,43 pour 100 au lieu de 7,14, a augmenté le gain en azote ammoniacal, 26,73 pour 100 au lieu de 18,57, et a réduit la perte totale d'azote de 31,63 pour 100 à 23,87 (n° 8).

Dans les mêmes conditions, le sulfate de chaux a donné un gain en azote nitrique de 34,48 pour 100, en azote ammoniacal de 20,81 pour 100, et a réduit la perte d'azote à 19,38 pour 100.

Dans les terres (n° 13) et (n° 14) argilo-siliceuses contenant du carbonate de chaux, la dose de sulfate de fer, doublée et triplée (2gr et 3gr par kilog.), a réduit progressivement la perte en azote total, 23,47 pour 100 et 17,34 pour 100, et élevé légèrement les proportions d'azote nitrique, 7,44 pour 100, 9,79 pour 100. Mais l'azote ammoniacal diminue avec l'augmentation de la dose de sulfate de fer, 26,73 pour 100, 20,61 pour 100, 19,59 pour 100. On voit, là encore, l'action antiseptique de ce sel.

L'action du lactate de fer (n° 15) a été énergique quant à la nitrification et à la conservation de l'azote total dans une terre complète (sable, argile et calcaire), bien supérieure à celle du sulfate de fer, gain en azote nitrique, 22,34 pour 100 et réduction de la perte d'azote à 0,20 pour 100.

Le sesquioxyde de fer (n° 16), à dose double de celle du sulfate, correspondant à quatre fois plus de fer, a donné un gain de 19,69 pour 100 en azote nitrique et a réduit la perte d'azote à 21,43 pour 100.

L'action oxydante du sesquioxyde de fer et sans doute du lactate de fer ont dû faciliter la nitrification.

Le sulfate de fer, susceptible aussi de s'oxyder et de se désoxyder, agit moins favorablement à cause de son caractère antiseptique.

Dans aucune de nos terres, nous n'avons pu constater un gain définitif d'azote, la durée de sept mois étant sans doute insuffisante pour amener un excès de gains par rapport aux pertes, comme cela s'était produit dans nos expériences de 1885-1886, qui avaient duré dix-huit mois.

De ces diverses expériences, il résulte que le sulfate de fer réduit la perte d'azote en fixant le carbonate d'ammoniaque produit et en ralentissant la décomposition des matières azotées, par suite de son action plus ou moins toxique sur les ferments. Son effet, à cet égard, est bien net dans les terres sableuses; dans les terres silico-calcaires ou silico-argileuses, l'effet est peu sensible.

L'argile, à la dose de 10 pour 100, retient l'azote ammoniacal aussi énergiquement que le sulfate de fer.

L'action du sulfate de chaux est plus sûre que celle du sulfate de fer, plus efficace, soit pour réduire la déperdition de l'azote, soit pour le nitrifier. Il ne s'est montré, dans nos expériences, qu'une seule fois inférieur au sel de fer quant à la conservation de l'azote : c'est dans le sable purement siliceux. Mais, dans ce cas même, nul doute que, si le sulfate de chaux avait pu être solubilisé aussi rapidement que le sulfate de fer, employé par exemple en solution, il n'eût gardé sa supériorité.

D'après les données fournies par ces expériences, on peut se représenter, dans ses traits principaux, la série des transformations de l'azote d'une matière organique non encore altérée, telle que le tourteau de coton (pour une matière azotée déjà transformée en humus, les métamorphoses paraissent moins rapides, sinon différentes), en contact avec les éléments minéraux constituant nos sols.

Dans le sable pur, la matière azotée se transforme rapidement, sous l'action des ferments aérobies et anaérobies,

en carbonate d'ammoniaque qui se dégage dans l'atmosphère, mais qui peut être retenu par le sulfate de fer ou le sulfate de chaux, si ce dernier est déjà en solution. Sinon, la perte d'azote est considérable et la nitrification à peu près nulle.

Le sulfate de fer réduit toutefois la déperdition d'azote en restreignant la production d'ammoniaque, par suite de ses propriétés antiseptiques.

L'introduction du carbonate de chaux active encore la décomposition, donne lieu à une formation abondante de carbonate d'ammoniaque qui ne se nitrifie que dans une faible proportion et se dégage en grande partie dans l'atmosphère, d'où énorme déperdition d'azote.

Le sulfate de chaux réduit la déperdition tout en favorisant la nitrification. L'action retardatrice du sulfate de fer, en présence du carbonate de chaux, est peu marquée.

L'argile réduit beaucoup la déperdition d'azote en retenant le carbonate d'ammoniaque, modère l'action destructive des ferments au contact du calcaire, régularise la nitrification dans la terre plâtrée et contribue, en outre, à la fixation d'azote atmosphérique, comme nous l'avons montré dans un précédent Travail.

Dans les terres complètes, renfermant sable, argile et calcaire, l'influence nitrifiante du sulfate de fer est peu marquée; celle du sulfate de chaux est considérable.

Le sesquioxyde de fer paraît jouer le rôle de mordant vis-à-vis de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque, à la façon de l'argile. On sait que la rouille retient toujours de l'ammoniaque. Ses propriétés oxydantes expliqueraient suffisamment son action favorable à la nitrification.

Les sels organiques de fer jouiraient des mêmes propriétés, tout en retardant, comme le sulfate de fer, la décomposition de la matière azotée.

	Compositions des mélanges.		Azote nitrique dosé par kilogr. du mélange.	Azote nitrique préexistant pour 1 kilogramme.	Gain en azote nitrique par kilogr. de terre et pour 100 de l'azote organique initial.	Azote ammoniacal préexistant pour 1 kilogr. de terre.	Azote ammoniacal dosé pour 1 kilogr. de terre.	Gain en azote ammoniacal pour 1 kilog. de terre et pour 100 de l'azote organique initial.	Azote total dosé pour 1 kilogr. de terre.	Azote ni ammoniacal ni nitrique restant.	Azote total initial pour 1 kilogr. de terre.	Perte en azote total par kilogr. de terre et pour 100 de l'azote initial.
			1	2	3	4	5	6	7	9	8	10
		kg	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
1	Tourteau	0,040	0,016	0,002	0,014	traces	0,044	0,044	0,513	0,453	0,982	0,469
	Sable siliceux	1,960			(1,43 o/o)			(4,49 o/o)				(47,65 o/o)
	Total	2,000										
2	Tourteau	0,040										
	Ca O,CO² 1 o/o	0,020										
	Sable	1,940	0,052	0,002	0,050	»	0,063	0,063	0,570	0,455	0,982	0,412
					(5,10 o/o)			(6,43 o/o)				(41,75 o/o)
	Total	2,000										
3	Tourteau	0,040										
	Ca O,SO³ (5/1000)	0,010										
	Sable	1,950	0,114	0,002	0,112	»	0,140	0,140	0,650	0,396	0,982	0,332
					(11,43 o/o)			(14,28 o/o)				(33,67 o/o)
	Total	2,000										
4	Tourteau	0,040										
	Ca O,CO²	0,020										
	Ca O,SO³	0,010	0,136	0,002	0,134	»	0,085	0,085	0,680	0,459	0,982	0,302
	Sable	1,930			(13,67 o/o)			(8,67 o/o)				(30,61 o/o)
	Total	2,000										

5	Tourteau	0,040										
	Argile 10 o/o	0,200										
	Sable	1,760	0,052	0,002	0,050 (5,1 o/o)	»	0,166	0,166 (16,94 o/o)	0,780	0,562	0,982	0,202 (20,4 o/o)
	Total	2,000										
6	Tourteau	0,040										
	Ca O, SO^3	0,010										
	Argile	0,200	0,234	0,002	0,232 (23,67 o/o)	»	0,260	0,260 (26,53 o/o)	0,970	0,476	0,982	0,012 (1,2 o/o)
	Sable	1,750										
	Total	2,000										
7	Tourteau	0,040										
	Ca O, SO^3	0,020										
	Argile	0,200	0,072	0,002	0,070 (7,14 o/o)	»	0,182	0,182 (18,57 o/o)	0,670	0,416	0,982	0,312 (31,63 o/o)
	Sable	1,740										
	Total	2,000										
8	Tourteau	0,040										
	Ca O, CO^2	0,020										
	Ca O, SO^3	0,010	0,340	0,002	0,338 (34,48 o/o)	»	0,204	0,204 (20,81 o/o)	0,790	0,240	9,982	0,192 (19,38 o/o)
	Argile	0,200										
	Sable	1,730										
	Total	2,000										
9	Tourteau	0,040										
	Fe O, SO^3	0,002										
	Sable	1,958	0,104	0,002	0,102 (10,4 o/o)	»	0,110	0,110 (11,22 o/o)	0,800	0,586	0,982	0,182 (18,36 o/o)
	Total	2,000										

	Composition des mélanges.		Azote nitrique dosé pour 1 kilogr. de terre.	Azote nitrique préexistant pour 1 kilogr. de terre.	Gain en azote nitrique par kilogr. de terre et pour 100 de l'azote organique initial.	Azote ammoniacal préexistant pour 1 kilogr. de terre.	Azote ammoniacal dosé pour 1 kilogr. de terre.	Gain en azote ammoniacal pour 1 kilogr. de terre et pour 100 de l'azote organique initial.	Azote total dosé pour 1 kilogr. de terre.	Azote ni ammoniacal ni nitrique restant.	Azote total initial pour 1 kilogr. de terre.	Perte en azote total par kilogr. de terre et pour 100 de l'azote initial.
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		kg	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
10	Tourteau	0,040										
	Fe O, SO³	0,002										
	Ca O, CO²	0,020										
	Sable	1,938	0,027	0,002	0,025 (2,55 o/o)	traces	0,102	0,102 (10,4 o/o)	0,560	0,431	0,982	0,422 (42,85 o/o)
	Total	2,000										
11	Tourteau	0,040										
	Fe O, SO³	0,002										
	Argile	0,200										
	Sable	1,758	0,158	0,002	0,156 (15,92 o/o)	»	0,125	0,125 (12,75 o/o)	0,794	0,511	0,982	0,188 (18,98 o/o)
	Total	2,000										
12	Tourteau	0,040										
	Fe O, SO³	0,002										
	Ca O, CO²	0,020										
	Argile	0,200	0,065	0,002	0,063 (6,43 o/o)	»	0,262	0,262 (26,73 o/o)	0,746	0,419	0,982	0,236 (23,87 o/o)
	Sable	1,738										
	Total	2,000										

13	Tourteau Fe O, SO^3 Ca O, CO^2 Argile Sable Total	0,040 0,004 0,020 0,200 1,736 2,000	0,075	0,002	0,073 (7,44 o/o)	»	0,202	0,202 (20,61 c/o)	0,750	0,473	0,982	0,232 (23,47 o/o)
14	Tourteau Fe O, SO^3 Ca O, CO^2 Argile Sable Total	0,040 0,006 c,020 0,200 1,734 2,000	0,098	0,002	0,096 (9,79 o/o)	»	0,192	0,192 (19,59 o/o)	0,810	0,520	0,982	0,172 (17,34 o/o
15	Tourteau Lactate de fer Ca O, CO^2 Argile Sable Total	0,040 0,003 0,020 0,200 1,737 2,000	0,221	0,002	0,219 (22,34 o/o)	»	0,035	0,035 (3,57 o/o)	0,980	0,724	0,982	0,002 (0,20 o/o)
16	Tourteau Fe^2O^3 Ca O, CO^2 Argile Sable Total	0,040 0,004 0,020 0,200 1,736 2,000	0,195	0,002	0,193 (19,69 o/o)	»	0,105	0,105 (10,71 o/o)	0,770	0,470	0,982	0,212 (21,43 o/o)

RÉSUMÉ ET CONSÉQUENCES PRATIQUES.

Dans un sable siliceux pur, maintenu suffisamment humide, renfermant de la matière organique azotée non altérée (tourteau de coton) à une dose correspondant à 1gr d'azote environ par kilogramme, l'addition de $\frac{1}{1000}$ de sulfate de fer a réduit, après sept mois, la déperdition d'azote, de 47,65 à 18,36 pour 100, porté le gain d'azote nitrique de 1,43 à 10,40 et celui de l'azote ammoniacal, de 4,49 à 11,22 pour 100.

Dans le même sable additionné de $\frac{1}{10}$ d'argile, le sulfate de fer n'a pas réduit sensiblement la déperdition d'azote, a porté le gain en azote nitrique de 5,10 à 15,92 pour 100, et abaissé le gain en azote ammoniacal de 16,94 à 12,75 pour 100.

Dans le sable additionné de carbonate de chaux, à la dose de 1 pour 100, le sulfate de fer n'a pas réduit sensiblement la déperdition d'azote, a diminué le gain en azote nitrique, 2,55 au lieu de 5,10 pour 100, a élevé le gain en azote ammoniacal de 6,43 à 10,40 pour 100.

Dans le sable additionné d'argile et de carbonate de chaux, le sulfate de fer a réduit la déperdition d'azote de 31,63 à 23,87 pour 100, a diminué le gain d'azote nitrique, 6,43 au lieu de 18,57 pour 100.

Dans le même milieu (sable argile et carbonate de chaux) des doses double et triple de sulfate de fer ont amené une déperdition moindre d'azote, en même temps qu'une diminution graduelle du gain en azote ammoniacal 26,73, 20,61, 19,59 pour 100 et une faible augmentation du gain en azote nitrique 6,43 pour 100, 7,44, 9,79. Le sulfate de fer paraît entraver la décomposition de la matière azotée et peu favoriser la nitrification.

Dans un sol complet (sable, argile et calcaire) une addition de lactate de fer, à dose renfermant la même quantité de fer que $\frac{1}{1000}$ de sulfate, a annulé à peu près la perte d'azote, 0,20 pour 100, porté le gain d'azote nitrique de

7,14 à 22,34 pour 100 et diminué celui d'azote ammoniacal, 3,57 au lieu de 18,57 pour 100.

Les sels de fer, en général, semblent nuisibles aux ferments destructeurs de la matière azotée, mais les sels organiques de fer favoriseraient la nitrification.

Dans un sol complet, l'addition de sesquioxyde de fer, à la dose de $\frac{2}{1000}$, a réduit la déperdition d'azote de 31,63 à 21,43 pour 100, porté le gain d'azote nitrique de 7,14 à 19,69, et réduit celui de l'azote ammoniacal de 18,57 à 10,71.

L'oxyde de fer n'entrave pas la décomposition de la matière azotée; il paraît modérer l'action énergique du carbonate de chaux et favoriser nettement la nitrification, par fixation d'ammoniaque, à la façon de l'argile et par ses propriétés oxydantes.

Le sulfate de chaux introduit, à la dose de $\frac{5}{1000}$ dans les mêmes sols que le sulfate de fer, s'est montré partout supérieur à celui-ci au point de vue de la nitrification. Dans le sable purement siliceux, il a élevé le gain en azote nitrique de 1,43 à 11,43 pour 100, dans sable et calcaire de 5,10 à 13,67, dans sable et argile de 5,10 à 23,67, dans sable, argile et calcaire de 7,14 à 34,48.

Quant à la conservation de l'azote, son action est plus efficace que celle du sulfate de fer dans les sols argileux, peu différente dans les sols silico-calcaires. Elle ne s'est montrée inférieure que dans le sol purement siliceux, en raison sans doute de la solubilité moins grande et moins rapide du sulfate de chaux.

Le sulfate de chaux n'entrave pas la décomposition de la matière azotée par les ferments et en favorise grandement la nitrification.

Au point de vue de la pratique agricole, le sulfate de fer sera utilement employé pour fixer l'ammoniaque dans les milieux où la formation en est rapide et après qu'elle aura été effectuée presque entièrement, dans les fumiers *faits*, dans les urines, dans les fosses à purin, dans les eaux d'égout.

Pour les engrais organiques plus lents à se transformer, tels que ceux qui entrent dans les composts, l'usage du sulfate de fer est mauvais, à cause de ses propriétés antiseptiques.

Les résultats obtenus dans nos expériences nous paraissent susceptibles d'être généralisés et appliqués aux terres végétales ; la matière azotée non altérée est sans doute plus rapidement décomposée et modifiée que celle déjà partiellement transformée en humus ; mais on peut, sans témérité, supposer que les effets produits au contact des agents minéraux seront du même ordre et présenteront des différences de degré plutôt que de nature.

Le sulfate de fer, employé à titre d'engrais ou d'excitant de la végétation, sera réellement efficace, plutôt comme amendement, dans les terres siliceuses peu humides, dépourvues d'argile, pauvres en calcaire et en oxyde de fer. Dans tous les autres terrains l'emploi du plâtre sera plus avantageux.

Dans les terrains colorés, ferrugineux, le sulfate de fer sera inutile, sinon nuisible, l'oxyde et les sels organiques de fer ayant une action nitrifiante bien marquée.

La chlorose, provenant de l'insuffisance d'alimentation et non d'une influence météorologique ou cryptogamique, sera combattue par le plâtre aussi bien que par le sulfate de fer. On sait qu'une chlorose de ce genre ne résiste pas à l'action d'une dose convenable de nitrate de potasse ou de nitrate de soude dans une terre suffisamment pourvue de potasse et de phosphate de chaux.

L'efficacité du plâtre associé à l'argile et au calcaire justifie l'ancienne pratique du marnage. Il est, en effet, peu de marnes naturelles qui ne renferment du gypse en proportions variables.

Destruction modérée de la matière organique azotée par le calcaire, fixation de l'ammoniaque par l'argile et le sulfate de chaux, limitation des pertes d'azote et régularité de la nitrification sous l'influence des mêmes éléments ;

enfin fixation plus grande d'azote atmosphérique : tels sont les effets chimiques du marnage. C'est à bon droit que, depuis des siècles, la pratique agricole a donné le premier rang aux terres végétales renfermant l'argile et le calcaire associés au sable siliceux en notables proportions.

QUELQUES NOUVEAUX DÉTAILS SUR L'INVENTION DU SCAPHANDRE;

PAR M. BERTHELOT.

Dans la publication faite au mois de décembre par les *Annales* sur l'histoire des Arts mécaniques, l'un des groupes de figures qui ont le plus frappé les lecteurs est celui relatif au scaphandre (pages 449 à 451), qui atteste l'existence de cet engin dès le commencement du xve siècle. Ayant trouvé depuis divers renseignements nouveaux sur cet engin, il me paraît utile de les reproduire ici brièvement.

L'idée de fournir de l'air aux plongeurs immergés sous l'eau est fort ancienne. Déjà on lit dans les *Problèmes* attribués à Aristote (Section XXXII, § 5) le passage suivant :

« Lorsqu'on descend aux plongeurs un vase renversé, il facilite leur respiration. Le vase ne se remplit pas d'eau, mais il retient l'air. D'ailleurs, ce n'est que par force qu'on le fait descendre dans l'eau ; car, comme le vase est tenu tout droit, pour peu qu'on l'incline, l'eau y entre et s'y précipite. »

Bien des essais ont dû être faits dans le cours des temps pour alimenter d'air les plongeurs ; quoique la trace n'en ait pas été signalée jusqu'ici. L'appareil dessiné dans le Mémoire de Munich est le plus ancien qui soit connu ; mais la tradition du scaphandre, à partir du xve siècle, est attestée d'une façon ininterrompue par des documents authentiques. Dans certaines éditions de Végèce, telles que celles de 1532 et de 1553 (toutes deux de Paris), on voit aux pages 106-107, 176-177 et 180-181, des dessins de

scaphandriers et de plongeurs, semblables à ceux des manuscrits dont je vais parler, et qui en paraissent les prototypes. Par suite d'une erreur singulière, quelques personnes ont attribué ces dessins à Végèce lui-même, qui n'en dit pas un mot : ils sont en réalité l'œuvre des éditeurs du XVI[e] siècle, comme l'aspect seul des personnages le montre à première vue. J'ai retrouvé des dessins semblables dans le manuscrit français n° 14727 de la Bibliothèque nationale, manuscrit de petit format (in-18), écrit dans la première moitié du XVII[e] siècle et qui a été le carnet d'un ingénieur français. Au recto du cinquième avant-dernier folio, on voit un scaphandrier tout armé, avec son costume et son tube à air, à côté d'un grand réservoir d'air, qui semble destiné à alimenter sa respiration. Au verso, une autre figure de scaphandrier, tout à fait analogue à celle du manuscrit de Munich; et à côté, un homme muni d'une sorte de ceinture de natation; au folio suivant, un homme nu sous l'eau, respirant l'air contenu dans une vessie, ou plutôt dans une outre : ce qui représente un type beaucoup plus primitif et analogue à celui des *Problèmes* d'Aristote. Les armatures mêmes du scaphandrier reproduit plus haut étaient garnies de cuir et susceptibles d'être insufflées, de façon à jouer le rôle de ceintures de natation, ainsi qu'il résulte de figures qui se trouvent vers le milieu du Volume 14727; figures semblables à celles du manuscrit de Munich, mais pourvues d'une légende explicative : « Diverses manières de ceinture de cuir qui se souffle pleine de vent pour passer rivière. » Au-dessous, une outre gonflée, destinée à y être adaptée.

ERRATA. — Dans le Mémoire précité (*Annales*, décembre 1891), l'imprimeur a transposé, par erreur, l'inscription en vieil allemand du moulin à poudre, qui devrait être au bas de la page 447, au lieu de la page 457, et celle du moulin à farine.

SUR LE DOSAGE DES MATIÈRES MINÉRALES CONTENUES DANS LA TERRE VÉGÉTALE ET SUR LEUR ROLE EN AGRICULTURE. — MÉTHODE D'ANALYSE;

PAR MM. BERTHELOT ET G. ANDRÉ.

On sait que l'une des lois fondamentales de l'Agriculture exige la restitution au sol des matières minérales enlevées chaque année par les végétaux, comme indispensables à leur développement et à leur entretien. De là la nécessité d'une analyse exacte des terres végétales, des récoltes, et des engrais et amendements. Mais cette analyse offre, dans certains cas, spécialement en ce qui touche le dosage complet des alcalis, des difficultés auxquelles les opérateurs ont souvent cherché à se soustraire, en remplaçant l'analyse exacte et complète par des dosages réputés approximatifs, ou tout au moins crus suffisants pour faire connaître les matières réellement assimilables.

C'est sur ces points que nous avons déjà appelé l'attention en montrant, par des expériences numériques précises ([1]), comment on peut doser avec exactitude le phosphore, le soufre, le carbone, sous leurs diverses formes, et la potasse, dans les terres, terreaux et plantes; enfin comment les analyses opérées par voie humide et avec le concours prolongé des acides, même énergiques et bouillants, et parfois l'incinération elle-même, ne fournissent que des résultats incomplets et des dosages parfois éloignés de la réalité. Sous ce rapport, nous croyons avoir ajouté quelques résultats dignes d'attention à ces études, qui ont fait, depuis bien des années, l'objet des recherches de tant

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XV, p. 86 à 133; 1888. — *Sur le dosage du carbone* (même Recueil), t. XIII, p. 74.

et de si célèbres expérimentateurs. Nous les avons, depuis lors, poursuivies et développées, en les étendant aux principaux éléments minéraux qui entrent dans la constitution de la terre végétale, tels que la silice, l'alumine, la potasse, la soude, la chaux, le fer, le phosphore, le soufre, l'acide carbonique; auxquels il convient de joindre le carbone organique et l'azote dans ses différents états de combinaison. Quoique nous ayons opéré sur une terre spéciale, l'ensemble de cette recherche constitue une méthode complète d'analyse de la terre végétale.

L'exposition de cette méthode a été faite en partie dans les Mémoires rappelés plus haut; mais il paraît utile d'insister aujourd'hui sur sa marche générale et sur les résultats relatifs aux alcalis et oxydes, tant au point de vue des procédés d'analyse que des actions physiologiques exercées sur la terre par les végétaux.

Donnons d'abord, comme point de départ de notre exposition, la composition de l'échantillon de terre sur lequel ont porté nos principales recherches.

100gr de cette terre, séchée préalablement à 110°, ont fourni :

Carbone organique	1,91
Hydrogène organique	0,17
Oxygène organique	1,19
Azote total	0,167
Eau combinée, éliminable au rouge	2,10
Acide carbonique des carbonates	0,561
Acide silicique (par différence)	85,1
Phosphore total, calculé comme acide phosphorique, P^2O^5	0,292
Soufre total, calculé comme acide sulfurique, SO^3	0,117
Potasse, K^2O	0,886
Soude, Na^2O	0,211
Magnésie, MgO	0,087
Chaux, CaO	1,165
Alumine, Al^2O^3	3,95
Oxyde de fer, calculé Fe^2O^3	2,15
(calculé FeO : 1,94).	

Ce Tableau contient tous les éléments contenus en proportion notable et dont le dosage est indispensable pour la connaissance exacte de la composition de la terre végétale. Pour certaines terres, il faudrait y ajouter le dosage des chlorures. Les données que ce Tableau renferme doivent être combinées avec l'analyse mécanique, telle qu'elle est pratiquée aujourd'hui, analyse dans laquelle on dose séparément :

1° Les gros fragments de roches calcaires, silicates, etc.; débris divers minéraux et organiques, récoltés par triage manuel;

2° Le gravier, isolé par lavages et tamisage;

3° Les matériaux fins, entre lesquels on a même essayé d'opérer des séparations par certains procédés, qui laissent à désirer au point de vue de la précision des classifications.

C'est à ces derniers matériaux fins, pris en bloc, que s'appliquent spécialement les méthodes que nous allons présenter.

Il convient de rappeler que ces méthodes se rapportent à un sujet souvent traité, depuis un siècle, par les opérateurs les plus habiles, tels que Berzélius, Liebig, Boussingault, Schlœsing, Müntz, etc. Nous nous bornerons à exposer notre pratique personnelle, résultat d'une longue expérience, qui ne sera sans doute pas sans profit pour ceux qui nous suivront à leur tour.

Disons d'abord que nous déterminons séparément les matières organiques et les matières minérales.

PREMIÈRE PARTIE.

EAU, ACIDE CARBONIQUE ET MATIÈRES ORGANIQUES DE LA TERRE.

I. — *Dosage de l'eau.*

L'eau contenue dans une terre varie, suivant son état actuel et son exposition, le temps écoulé depuis les dernières pluies, ou arrosages, la température, la ventilation, l'état hygrométrique de l'atmosphère, la constitution plus ou moins argileuse de la terre, etc.

Le dosage de cette eau comprend trois données, savoir :

1° Eau éliminable par dessiccation spontanée à froid;

2° Eau éliminable par dessiccation à 110°.

3° Eau éliminable à la température rouge.

1° *Eau éliminable spontanément à froid.* — La première quantité offre souvent beaucoup d'intérêt en agriculture. On peut la déterminer directement sur un échantillon, pesé au moment même où on l'extrait du sol, puis desséché d'abord à l'air libre, enfin, au besoin, dans un exsiccateur.

La *dessiccation à l'air libre* exige que l'on pulvérise de nouveau et à plusieurs reprises les matériaux; ce qui se fait à l'aide d'une spatule comprise dans les pesées. La dessiccation s'effectue sur un échantillon de 100^{gr} ou de 10^{gr}, suivant les circonstances. Dans le premier cas, les pesées sont faites au demi-décigramme, à l'aide d'un trébuchet. Dans le second cas, on pèse au dixième de milligramme. La dessiccation à l'air libre dure plusieurs jours.

La perte d'eau correspondante fournit une première donnée analytique. Elle n'est pas absolument fixe; car elle dépend, dans une certaine mesure, de la température ambiante et de l'état hygrométrique de l'atmosphère. Toute-

fois les variations dues à ces causes ne sont pas très étendues. Aussi la dessiccation à l'air libre finit-elle par amener la terre à un poids sensiblement constant, état dans lequel elle ne renferme plus que quelques centièmes d'eau éliminable à 110°.

Emploi d'un exsiccateur. — On peut préciser davantage cet état en plaçant la terre, séchée d'abord à l'air libre, dans un exsiccateur clos, au-dessus de l'acide sulfurique concentré; ou bien dans un appareil traversé par un courant d'air lent, exactement séché. Dans ce cas, les pesées doivent être exécutées sur une terre disposée dans un tube ou autre vase susceptible d'être fermé pendant la pesée, afin d'éviter une réabsorption de vapeur d'eau aux dépens de l'air ambiant.

Mais cette nouvelle dessiccation, dont le terme est souvent fort long à atteindre, n'offre pas le même intérêt pratique que l'opération faite à l'air libre.

2° *Eau éliminable à* 110°. — Cette seconde proportion d'eau se détermine sur un poids de 5gr à 10gr; l'échantillon pouvant être le même que celui qui a servi à la détermination précédente.

Observons qu'il est nécessaire de dessécher en même temps un poids dix fois plus considérable, que l'on met en réserve dans un flacon fermé à l'émeri, en vue des autres dosages; tous ces dosages ayant pour point de départ la terre desséchée à 110°.

La perte d'eau croît d'ailleurs avec la température; elle serait plus forte vers 130° à 140°, température employée par quelques opérateurs, et plus forte encore vers 180° et au delà. Mais plus on élève la température, plus on s'expose à décomposer les matières organiques et à leur faire perdre à la fois de l'eau de constitution, ou même de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, voire de l'acide acétique et divers autres principes volatils. A 110°, les phénomènes de décomposition proprement dite sont encore peu

marqués et la terre conserve la même constitution générale qu'elle possédait à la température ordinaire, c'est-à-dire dans les conditions où elle prête son concours à la végétation. C'est pourquoi cette température ne nous paraît pas devoir être dépassée.

3° *Eau éliminable au rouge.* — La terre ainsi séchée à 110° renferme encore une dose d'eau combinée plus ou moins considérable et qui s'élève d'ordinaire à quelques centièmes : nous parlons ici de l'eau unie à l'alumine, à la silice et aux sels; mais non de l'eau constitutionnelle des principes organiques. Or la détermination exacte de cette eau offre de grandes difficultés. En effet, si l'on calcine la terre vers le rouge, au contact de l'air, la perte de poids qu'elle éprouve comprend à la fois :

L'eau simplement unie aux silicates zéolithiques, à l'alumine, aux composés organiques;

L'eau produite par la destruction et la combustion de ces derniers;

L'acide carbonique résultant de la décomposition partielle des carbonates de chaux et de magnésie;

Enfin le carbone brûlé et l'azote éliminé pendant la calcination.

La mesure de la perte de poids brute d'une terre chauffée au rouge au contact de l'air n'est donc pas un procédé correct pour doser l'eau, ni même les matières volatiles.

On obtient un résultat mieux défini, en brûlant avec précaution un poids connu de terre chauffé (au rouge), soit par un courant d'oxygène libre, soit par le chromate de plomb; c'est-à-dire en opérant comme pour une combustion de matière organique par ces agents.

On recueille l'eau produite par la combustion, au moyen d'un tube en U à ponce sulfurique; l'acide carbonique étant absorbé à la suite, au moyen d'un appareil à boules contenant de la potasse liquide, puis d'un tube à potasse solide.

Le poids de terre sur lequel on opère est choisi de façon à fournir les poids convenables d'eau et d'acide carbonique. Il convient d'en prendre 5^{gr}, dans la plupart des cas.

La combustion peut ainsi se faire avec l'oxygène seul; la terre étant contenue dans une nacelle et les produits étant dirigés sur une longue colonne d'oxyde de cuivre. On pèse le résidu demeuré dans la nacelle et l'on y dose, s'il y a lieu, l'acide carbonique demeuré sous forme de carbonate (*voir* plus loin).

Si la terre brûlait mal et restait mélangée de matière charbonneuse, il faudrait, dès le début, la mélanger avec du chromate de plomb et effectuer sa combustion comme à l'ordinaire. Mais, dans ce cas, on ne peut plus peser le résidu, comme dans le premier.

Quoi qu'il en soit, l'eau ainsi produite est recueillie et pesée. Elle comprend à la fois l'*eau combinée dans la terre* et l'*eau engendrée par la combustion de l'hydrogène* de la matière organique.

La distinction de ces deux origines de l'eau n'est pas possible à faire directement. Mais on peut l'effectuer par un calcul, applicable à la terre végétale dans des limites de probabilité suffisante, à l'aide de l'artifice suivant.

On admet que l'azote organique (dosé séparément, soit en volume, soit par la chaux sodée, soit par le procédé Kjeldahl) dérive de principes protéiques analogues aux albuminoïdes : ce qui revient à admettre que ces principes renfermeraient un sixième environ (16,3 centièmes) de leur poids d'azote (1). Il est dès lors permis de calculer avec une approximation suffisante le poids de ces principes. Cela fait, on calcule encore le poids du carbone

(1) La terre analysée est supposée ne contenir que des traces d'azotates, comme il arrive en général; ou bien en avoir été privée par lavage, ce qui n'en change pas sensiblement la richesse en azote (ce Recueil, 6e série, t. XVI, p. 450).



contenu dans les principes protéiques, en admettant que ces derniers renferment (à 110°) environ 53 centièmes de carbone ; et on évalue le poids de l'hydrogène, en admettant qu'ils en contiennent 7,2 centièmes.

On retranche ensuite du poids du carbone organique total de la terre (*voir* plus loin comment on dose ce carbone organique total) le poids du carbone protéique. Ce qui reste peut être regardé comme correspondant à des hydrates de carbone de l'ordre du ligneux c'est-à-dire renfermant 44,4 centièmes de carbone et 6,2 centièmes d'hydrogène : l'hydrogène représentant ici sensiblement le septième du poids du carbone. En ajoutant le poids de l'hydrogène contenu dans les principes ligneux, au poids de l'hydrogène contenu dans les principes protéiques, et en multipliant la somme par 9, on obtient le poids de l'eau qui a dû être formée de toutes pièces par la combustion des principes organiques de la terre.

On le retranche du poids total de l'eau obtenue plus haut par l'analyse directe : la différence représente le poids de l'eau combinée aux silicates et aux divers autres principes, tant minéraux qu'organiques : nous disons l'eau éliminable à une température comprise entre 110° et la température rouge.

On voit comment cette eau peut être dosée.

II. — *Dosage de l'acide carbonique.*

Le carbone contenu dans la terre s'y trouve sous deux formes : à l'état de carbonate et à l'état de carbone organique. Nous ne parlons pas de l'acide carbonique gazeux, dont le poids relatif est minime et qui a été éliminé pendant la dessiccation.

Commençons par le dosage de l'*acide carbonique des carbonates*.

Ce dosage s'effectue aisément par des procédés connus.

On prend un poids déterminé de terre, 10^{gr}, par exemple; on l'introduit dans un petit ballon, en le délayant dans 5 ou 6 fois son poids d'eau. Le ballon est muni de 2 tubulures. L'une d'elles communique avec un tube à ponce sulfurique, destiné à dessécher les gaz; lequel tube est suivi d'un appareil à cylindre ou à boules, contenant de la potasse liquide, puis d'un tube à potasse solide : ces appareils ont été pesés à l'avance.

L'autre tubulure du ballon est droite et terminée à sa partir supérieure par un robinet, surmonté lui-même d'une grosse boule, bouchée à l'émeri.

Quand la terre a été introduite dans le ballon, on y verse peu à peu, par la grosse boule et son robinet, de l'acide chlorhydrique étendu de 5 parties d'eau, en observant les précautions connues. L'acide carbonique des carbonates se dégage : il est desséché par l'acide sulfurique et absorbé entièrement par la potasse, pourvu qu'on en règle convenablement le dégagement.

Après la première action, opérée à froid, on chauffe très légèrement le ballon; tandis qu'on le fait traverser, au moyen d'un aspirateur, par un courant lent d'air ordinaire, purgé de toute trace d'acide carbonique, et barbotant dans le liquide. L'acide carbonique, qui était demeuré dissous tout d'abord, se dégage et il est entraîné dans le courant d'air, desséché, puis absorbé finalement par la potasse. 2^{lit} ou 3^{lit} d'air suffisent pour tout éliminer.

Cela fait, on pèse les appareils à potasse, tant liquide que solide : leur accroissement de poids donne le poids de l'acide carbonique des carbonates de la terre.

III. — *Dosage du carbone organique.*

Pour doser le carbone organique de la terre végétale, on opère la combustion de cette terre dans un courant d'oxygène, les gaz étant dirigés à mesure sur une colonne

d'oxyde de cuivre; ce qui permet de peser le résidu. On peut aussi brûler le produit à l'aide du chromate de plomb *pur* [1].

On emploie de 2^{gr} à 10^{gr} de terre, selon sa richesse en matière organique; ce qui assure une combustion plus complète.

Quand on opère au moyen du chromate de plomb, on obtient ainsi l'acide carbonique total, provenant à la fois du carbone et des carbonates. Mais on ne peut pas alors évaluer le résidu fixe et non combustible.

On y réussit mieux en opérant avec l'oxygène. Dans ce cas, la terre est placée dans une nacelle, sans être mélangée avec l'oxyde de cuivre. L'acide carbonique produit est recueilli, ainsi que l'eau. Nous avons parlé tout à l'heure de cette dernière.

Quant à l'acide carbonique obtenu par cette voie, il ne renferme pas, en général, la totalité du carbone de la terre, surtout si celle-ci était riche en carbonates; une portion de ces sels demeurant indécomposée dans la nacelle. Il est donc nécessaire de déterminer cette portion : ce que l'on fait en reversant le contenu de la nacelle dans un petit ballon, et en y dosant l'acide carbonique des carbonates, par le procédé indiqué ci-dessus (p. 296).

Observons que ce dosage final ne fournit pas le poids des carbonates réels de la terre primitive, attendu que ces carbonates ont été en partie décomposés pendant la combustion : de telle sorte que l'acide carbonique recueilli pendant celle-ci représente à la fois le carbone organique et une partie du carbone des carbonates initiaux.

---

(1) Ce réactif renferme fréquemment des sels étrangers, entraînés lors de sa préparation au moyen de l'acétate ou de l'azotate de plomb, et qui fournissent ensuite, au moment de la calcination, soit de l'acide carbonique et de l'eau, soit de l'acide hypoazotique. Les chromates de plomb du commerce, même fondus, sont très souvent dans ce cas : ils doivent être essayés avant l'emploi.

Mais les données obtenues dans les dosages précédents permettent de résoudre complètement le problème.

En effet, nous aurons le *carbone total* de la terre, répondant aux carbonates ou autres composés minéraux et organiques, en ajoutant au carbone recueilli au dehors pendant la combustion, dans la potasse, sous forme d'acide carbonique, le carbone de l'acide carbonique que l'on obtient ensuite, en décomposant par la voie humide les carbonates restés dans la nacelle.

Cela fait, nous retrancherons de ce carbone total le carbone contenu dans les carbonates primitifs, lequel est connu d'après le premier dosage d'acide carbonique effectué par voie humide et sans aucune combustion : la différence représente le *carbone organique*.

Ce dernier enfin est susceptible d'être distingué en carbone des principes susceptibles de devenir solubles dans l'eau sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu, et carbone des principes qui demeurent insolubles, ainsi que nous l'avons dit ailleurs ([1]). Mais cette distinction étant délicate et souvent difficile à définir, nous n'y insisterons pas davantage pour le moment.

IV. — *Dosage de l'azote.*

L'azote peut exister dans la terre sous trois formes : azote ammoniacal, azote des azotates, azote organique.

1° *Azote ammoniacal.* — Le premier n'existe qu'à dose infinitésimale, sauf dans certains terreaux. Nous avons exposé dans le présent Recueil les méthodes par lesquelles on réussit à le doser (ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 375). Nous n'y ajouterons rien en ce moment; si ce n'est que ce dosage est négligeable en général, et sauf le cas de problèmes spéciaux.

2° *Azote des azotates.* — L'azote des azotates doit être

([1]) Ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 74.

dosé séparément, par les excellentes méthodes de M. Schlœsing, par exemple. Nous avons développé ce dosage avec les modifications particulières que nous mettons en œuvre (ce Recueil, 6[e] série, t. VIII, p. 15), et nous avons établi que l'élimination des azotates par voie de lessivage ne change pas sensiblement le titre d'une terre donnée en azote, la proportion des azotates dans les terres ordinaires étant extrêmement faible (ce Recueil, 6[e] série, t. XVI, p. 449).

3° *Azote organique*. — L'azote organique est le plus important. On le dose très exactement par la chaux sodée, sous forme d'ammoniaque, en observant cette précaution nouvelle, que nous avons introduite : opérer la décomposition à une température ménagée, *dans un courant lent d'hydrogène humide*, de façon à éviter toute action oxydante et tout séjour prolongé des gaz au sein d'un tube rouge ; ce qui exposerait à décomposer une partie de l'ammoniaque.

Le dosage de l'azote en volume par le procédé Dumas est plus long, plus pénible, et sujet à donner des légers excédents : d'une part, à cause de la difficulté d'expulser l'air, et, de l'autre, à cause du caractère incomplet des combustions effectuées sans le concours continu de l'oxygène libre ; les traces d'oxyde de carbone et de gaz hydrogène, qui se forment presque toujours en opérant ainsi, venant accroître le volume de l'azote. Le procédé Kjeldahl, fort usité aujourd'hui à cause de son caractère expéditif, ne présente pas tout à fait les mêmes garanties que les méthodes précédentes, plus pénibles, mais plus exactes.

V. — *Dosage de l'hydrogène organique.*

Le dosage de l'hydrogène total se fait sans difficulté ; car il suffit de brûler la terre dans un courant d'oxygène, ou par le chromate de plomb *pur* (p. 298), et de peser l'eau produite.

Cette eau elle-même tire sa source de deux origines : l'eau préexistante et l'hydrogène organique.

Il n'existe aucune méthode pour les distinguer d'une façon immédiate. Mais on peut les évaluer par voie indirecte. En eflet, nous avons dit plus haut (p. 295) comment on réussit à calculer l'hydrogène organique, d'après le poids des principes protéiques et celui des principes ligneux.

On évalue, en effet, le poids des principes protéiques, d'après le poids de l'azote, lequel y est contenu dans la proportion moyenne de 16,3 centièmes ; puis on admet que 100 parties de ces principes contiennent 7,2 d'hydrogène. Dès lors, le poids de l'hydrogène correspondant aux principes protéiques se déduira de celui de l'azote, par le rapport

$$\frac{7,2}{16,3}, \quad \text{c'est-à-dire} \quad \frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{9}\right).$$

D'autre part, le poids du carbone des principes ligneux, étant multiplié par $\frac{5}{36}$, fournit l'hydrogène correspondant. C'est la somme des deux poids d'hydrogène ainsi évalués que nous appellerons *hydrogène organique*. L'observation montre qu'il est, en général, un peu supérieur à la dose qui serait nécessaire pour former de l'eau avec la totalité de l'oxygène contenu dans les composés organiques.

VI. — *Dosage de l'oxygène organique.*

Ce dosage ne s'effectue pas directement. On l'évalue par le calcul, en faisant la somme de l'oxygène des principes protéiques ; soit, pour un poids p de ces principes,

$$\frac{p \times 33,5}{100};$$

et de l'oxygène des principes ligneux ; soit, pour un poids p' de ces principes,

$$\frac{p' \times 49,4}{100}.$$

On obtient ainsi un résultat approximatif, résultat fort utile à connaître, si l'on veut se rendre compte des phénomènes d'oxydation exercés sur la terre pendant le cours de la culture.

DEUXIÈME PARTIE.

MATIÈRES MINÉRALES DE LA TERRE.

Ces matières se composent de deux groupes distincts : les éléments acides ou électronégatifs, et les oxydes, ou éléments salins proprement dits. Leur dosage rentre dans les méthodes générales de l'analyse minérale. Toutefois il exige une marche spéciale, en raison de la présence des matières organiques et des silicates. Résumons-la brièvement, sans entrer cependant dans les détails bien connus de l'analyse minérale ordinaire.

A. — Éléments acides et analogues.

Ces éléments sont :

L'acide carbonique;

Le phosphore et ses composés, tant minéraux qu'organiques, spécialement l'acide phosphorique des phosphates;

Le soufre et ses composés, tant minéraux qu'organiques, spécialement l'acide sulfurique des sulfates;

Enfin l'acide silicique.

Les autres éléments qui peuvent exister dans certaines terres n'y entrent, en général, qu'en proportion très minime.

I. — *Acide carbonique.*

Le dosage de l'acide carbonique ayant été présenté plus haut (p. 296), on n'y reviendra pas.

II. — *Phosphore.*

Le phosphore est un élément essentiel de la fertilité du sol. On le désigne la plupart du temps sous le nom d'acide phosphorique ; mais cette désignation est insuffisante, car le phosphore se trouve en réalité contenu dans les plantes et dans la terre sous trois formes distinctes, savoir :

1° Acide phosphorique réel, dans les phosphates.

2° Acide phosphorique conjugué, c'est-à-dire engagé dans des combinaisons éthérées, que les alcalis dédoublent lentement ; ou que les agents oxydants détruisent, en régénérant aisément de l'acide phosphorique.

3° Composés organiques ou minéraux phosphorés, qui ne se dédoublent pas par les dissolutions alcalines en régénérant de l'acide phosphorique, et que les agents d'oxydation employés par voie humide ne ramènent à cet état que par une réaction extrêmement prolongée et dont la limite est incertaine. Dès lors l'emploi des agents oxydants pour évaluer le phosphore de la terre et des végétaux ne constitue qu'une méthode peu sûre. Ajoutons qu'il est ainsi même du dosage après incinération, celle-ci faisant généralement perdre une dose plus ou moins forte de phosphore dans les conditions ordinaires, ou bien le laissant engagé dans des composés minéraux insolubles dans les acides.

On en jugera par les chiffres suivants, obtenus dans l'analyse de la terre précédente. Ils sont rapportés à 1kg de la terre précédente (p. 290), le phosphore étant calculé comme P^2O^5 :

Acide phosphorique total, obtenu par notre méthode, au moyen du carbonate de soude et de l'oxygène	gr 2,92
Par l'acide chlorhydrique étendu à froid.	1,09
» bouillant concentré	1,83
» concentré, après incinération.	1,89
Après incinération, suivie de traitements par AmF et HF, etc.	2,2195

Nous avons montré ailleurs combien sont imparfaits les résultats que fournit l'oxydation par l'acide azotique (ce Recueil, 6e série, t. XV, p. 129, 132, etc.). On n'obtient ainsi que rarement des nombres exacts, les résultats obtenus répondant le plus souvent à une oxydation incomplète, même après un grand nombre d'heures d'ébullition.

I. *Phosphore total.* — Pour doser le phosphore total dans une terre ou dans un végétal on doit recourir, ainsi que nous l'avons établi (ce Recueil, 6e série, t. XV, p. 121), à une méthode plus exacte et plus rigoureuse, qui consiste à oxyder la terre ou la plante par un courant d'air, vers le rouge, en faisant passer les vapeurs sur une longue colonne d'un carbonate alcalin également chauffé, et à terminer la combustion par l'oxygène pur; de façon à ramener tout le phosphore, même celui des matières volatilisées, à l'état d'acide phosphorique.

Cette méthode d'oxydation au rouge pourrait être appliquée encore, d'une façon plus expéditive, quoique un peu moins sûre, comme nous l'avons vérifié, en mélangeant les matières avec du nitrate de potasse en excès et en projetant le mélange avec précaution dans un creuset de platine rouge.

Le principe de cette méthode est, à notre avis, le seul qui puisse conduire à des résultats certains. Mais il est inutile d'en reproduire ici le détail, parce qu'il a été déjà exposé avec soin dans le présent Recueil.

II. *L'acide phosphorique des phosphates préexistants* dans la terre peut être dosé séparément, en traitant la terre à froid par un acide étendu, non susceptible d'exercer une action oxydante ou décomposante sur les éthers; puis en précipitant l'acide phosphorique dans la liqueur, par les moyens ordinaires.

Seulement, dans ce cas, il est nécessaire de calciner le précipité et de le reprendre ensuite, pour y doser l'acide phosphorique réel; attendu que le premier précipité ren-

ferme souvent des matières organiques étrangères et même de la silice. Dans la terre précédente, l'acide phosphorique préexistant formait 1,09 sur 2,92 total.

III. Le dosage de l'*acide phosphorique conjugué ou éthéré,* contenu dans la terre végétale, est plus délicat. Il s'effectue en faisant bouillir pendant quelque temps la terre, soit avec un acide *non oxydant,* soit avec une solution de potasse concentrée. Cela fait, on dose l'acide phosphorique dans les liqueurs, avec les mêmes précautions que dans le cas précédent. On obtient ainsi la somme de l'acide préexistant et de l'acide conjugué. En en retranchant le poids du premier, déterminé séparément, on obtient le second. Dans la terre précédente, il montait à $0^{gr},74$ sur 2,92 total.

IV. Cette somme étant retranchée à son tour du phosphore total, on obtient le poids du *phosphore engagé dans des combinaisons organiques ou minérales spéciales,* poids souvent notable d'après nos analyses. Dans la terre précédente, il formait 1,03 sur 2,92 total, soit plus du tiers.

III. — *Soufre.*

Le dosage du soufre est fort important, en raison du rôle essentiel de cet élément dans les végétaux. Il donne lieu à des remarques semblables à celle dont le phosphore vient d'être l'objet. En effet le soufre se trouve dans le sol et dans les plantes sous trois formes distinctes :

1° Composés minéraux, lesquels consistent surtout en acide sulfurique, c'est-à-dire *sulfates,* et spécialement sulfate de chaux. Les sulfures et l'hydrogène sulfuré n'existent que dans certains terrains marécageux, ou bien accidentellement.

2° *Acide sulfurique conjugué,* engagé dans des combinaisons éthérées ou analogues, telles qu'on les a signalées dans l'urine, dans la moutarde, etc.

3° *Composés sulfurés organiques* d'une constitution différente et plus difficiles à dédoubler.

I. *Soufre total.* — Nous avons exposé, dans ce Recueil (6e série, t. XV, p. 121), une méthode rigoureuse pour doser le soufre total; même celui des composés volatilisables, contenus dans la terre ou dans les végétaux, méthode fondée sur une oxydation du corps primitif et des produits de leur distillation, au moyen d'une longue colonne de carbonate alcalin, avec le concours de l'oxygène libre, au rouge.

On pourrait encore parvenir à ce dosage, mais seulement en l'absence de composés sulfurés volatils, en mélangeant la matière sèche avec du nitrate de potasse en grand excès et en projetant le mélange dans un creuset rouge.

Au contraire, les méthodes d'oxydation par voie humide, les plus ordinairement employées par ce genre de dosage, sont incertaines et généralement inexactes : soit qu'on opère l'oxydation de la matière organique par l'action prolongée de l'acide nitrique chaud, ou de l'eau régale bouillante; soit qu'on ait recours au chlore gazeux, en présence des alcalis; ou bien que l'on opère en ajoutant du chlorate de potasse dans l'acide chlorhydrique concentré. Le soufre des principes organiques échappe d'ordinaire en partie à l'application, même prolongée, de tels agents, et leur emploi expose l'analyste à des erreurs considérables. On en jugera par les résultats que voici, obtenus avec 1 kilogramme de la terre précédente :

Soufre calculé comme SO^3 :

	gr
Acide sulfurique total (par l'oxygène et le carbonate de potasse)	1,168
» (par l'azotate de potasse, etc.)	1,199
Par HCl concentré bouillant	0,533
» après incinération	0,907

Nous avons donné ailleurs les résultats d'une oxydation

prolongée par l'acide azotique concentré et bouillant (ce Recueil, 6e série, t. XV, p. 124), résultats toujours incomplets et insuffisants.

Examinons maintenant les différents états de combinaison du soufre dans la terre.

II. *Soufre des sulfates.* — Le soufre des sulfates se dose, en traitant la terre par l'acide chlorhydrique étendu et froid et en précipitant la liqueur filtrée par le chlorure de baryum. Mais le précipité entraîne des matières organiques et autres. Il faut donc le calciner, puis le laver avec l'acide fluorhydrique mêlé d'acide sulfurique ; de façon à éliminer la silice, s'il y a lieu.

III. *Soufre des sulfures.* — Le soufre des sulfures est exceptionnel. Il est accusé tout d'abord par l'odeur. Dans ce cas, on distille avec précaution avec l'acide chlorhydrique étendu, en faisant barboter les gaz à travers une solution de sulfate de cuivre acidulé; de façon à transformer l'hydrogène sulfuré en sulfure, que l'on recueille, lave et pèse, suivant des artifices connus.

L'emploi d'une solution titrée d'iode est incertaine dans les cas de ce genre, à cause de la présence des composés organiques.

IV. *Acides conjugués.* — Les acides sulfuriques éthérés ou conjugués peuvent être dédoublés, par une ébullition convenable avec la potasse, ou l'acide chlorhydrique concentré. On dose ensuite l'acide sulfurique total et on déduit, s'il y a lieu, l'acide des sulfates préexistants.

V. *Soufre des composés organiques plus stables.* — On l'évalue en retranchant du soufre total la somme du soufre des sulfates, des acides conjugués, et, s'il y a lieu, des sulfures.

IV. — *Acide silicique.*

Le dosage exact de l'acide silicique dans la terre est des plus difficiles. On peut l'obtenir, soit directement, soit par différence; c'est-à dire en retranchant du poids total de la terre les poids réunis des divers éléments et composés que l'analyse, opérée avec le concours de l'acide fluorhydrique, a mis en évidence.

Nous avons obtenu, en effet, avec la terre précédente (p. 290) :

Par voie directe..................	85,3
Par différence....................	85,1

Dosage direct. — Voici comment on procède au dosage direct, en suivant une marche connue. On mélange la terre avec deux ou trois fois son poids de carbonate de soude pur et on l'incinère au creuset d'argent, jusqu'à fusion et attaque parfaite.

Cela fait, on reprend par l'eau et par l'acide chlorhydrique très étendu, de façon à attaquer complètement le produit.

On décompose ainsi les silicates et l'on évapore ensuite à sec, avec précaution; on donne un léger coup de feu; puis on reprend par l'eau acidulée.

L'acide silicique demeure insoluble et il peut être recueilli, lavé, puis séché et pesé.

Toutefois, il est difficile de l'obtenir exempt d'alcalis par cette voie, et il est utile de le traiter ensuite par le fluorhydrate d'ammoniaque (complètement volatilisable), ce sel étant mélangé d'acide sulfurique; de façon à faire disparaître la silice, transformée en fluorure de silicium gazeux. On pèse ensuite les petites quantités d'alcalis et d'oxydes, qui restent à l'état de sulfates; on les réduit par le calcul à l'état d'oxydes et on les déduit du poids de la silice brute.

Cette correction est minime, quand les opérations préliminaires et les lavages ont été bien conduits.

B. — Dosage des alcalis et oxydes.

1. La question sur laquelle nous voulons maintenant appeler l'attention, c'est le dosage des alcalis et des oxydes. Ce dosage a été fait dans nos expériences, en éliminant préalablement la silice par un traitement fluorhydrique (fluorhydrate d'ammoniaque avec acide sulfurique). En effet, si l'on n'élimine pas d'abord la silice, aucune analyse exacte, ni même approchée, des alcalis et oxydes contenus dans le sol n'est possible. Nous avons déjà insisté sur ce point; nous demandons la permission d'y revenir.

Le traitement fluorhydrique s'applique principalement aux alcalis : potasse, soude, chaux, magnésie. Il consiste à incorporer à la matière très divisée du fluorhydrate d'ammoniaque, dont on a vérifié d'abord la volatilité complète. On en emploie 4 ou 5 fois le poids de la terre, environ.

Le tout étant placé dans une capsule de platine, on arrose la masse avec de l'acide sulfurique concentré; on laisse digérer pendant quelques heures; puis on chauffe doucement, jusqu'à disparition sensible de toute vapeur acide, mais sans calciner.

Si l'on redoute encore la présence d'un peu de silice, on répète ces traitements.

Quand ils sont terminés, il reste seulement des sulfates avec excès d'acide, sulfates de potasse, soude, chaux, magnésie, alumine, oxydes de fer. La séparation des divers oxydes, chaux, magnésie, alumine, oxydes de fer est exécutée par les méthodes ordinaires de l'analyse.

On obtient finalement la potasse et la soude réunies, sous forme de sulfates neutres. On change ces sulfates en chlorures et on dose la potasse à l'état de chloroplati-

nate. — Cela fait, on précipite l'excès de platine par l'hydrogène sulfuré et on dose le sodium sous forme de chlorure ([1]).

2. Le traitement de la terre par la potasse fondante ne donne pas de résultats assurés pour le dosage des alcalis; mais il est susceptible d'être employé dans certains cas, où l'on veut arriver au dosage rapide du fer et de l'alumine. Après élimination de la silice, par les voies ordinaires, le fer peut être aisément séparé sous forme de peroxyde. Mais alors on peut aussi le doser directement dans le mélange, à l'état de solution acide, en le ramenant à l'état de protoxyde et en déterminant celui-ci au moyen du permanganate de potasse.

Tout cela rentre dans des méthodes connues, qu'il serait superflu de développer ici davantage. Leur application systématique est nécessaire, si l'on veut obtenir une analyse exacte de la terre végétale : analyse indispensable pour les études relatives à la statique chimique de la végétation, à l'étude de l'épuisement du sol et à la détermination des engrais complémentaires.

3. Pour mieux établir l'insuffisance des procédés généralement suivis dans le dosage des alcalis de la terre et la nécessité de méthodes plus rigoureuses, telles que celles que nous venons de définir, nous croyons utile de présenter de nouveaux chiffres comparatifs, obtenus en traitant la même terre :

1° Par l'acide chlorhydrique étendu à froid;

2° Par l'acide chlorhydrique concentré bouillant, avec réaction prolongée pendant plusieurs heures;

3° Enfin par le même acide, agissant après destruction préalable de la matière organique par incinération ([1]).

Ces résultats sont rapportés à 1^{kg}.

([1]) *Voir* ce Recueil, 6e série, t. XV, p. 86.

	Dosage			Incinération, puis H Cl concentré bouillant.
	exact.	par H Cl à froid.	par H Cl concentré à chaud.	
Potasse.......	8,86	0,21	1,49	1,76
Soude........	2,11	0,24	0,33	0,42
Magnésie.....	0,87	0,33	»	0,67
Chaux........	11,6	8,79	11,20	10,6
Alumine......	39,5	1,02	10,09	26,31
Oxyde de fer.	21,5	2,96	14,01	16,78

L'impossibilité de faire entrer en dissolution la totalité des oxydes et alcalis, par l'action même prolongée des acides bouillants, tels que les acides chlorhydrique, azotique, l'eau régale (¹) résulte des analyses que nous avons exécutées. L'acide sulfurique irait sans doute un peu plus loin que l'acide chlorhydrique, mais sans donner un résultat meilleur.

La chaux seule peut être dosée exactement dans cette terre par l'acide chlorhydrique bouillant : circonstance qui paraît due à ce que la chaux s'y trouverait entièrement sous la forme de carbonate, sulfate et phosphate, ainsi que le montre d'ailleurs le calcul (²). Mais on n'y peut doser ni la potasse, ni la soude, ni la magnésie, ni le fer, ni l'alumine.

Cette impuissance des méthodes ordinaires est attribuable à l'état de combinaison de ces bases, formant dans la terre des silicates divers, avec excès d'acide silicique. On a admis souvent que ces silicates se partageraient en deux groupes : les uns hydratés et comparables aux zéolithes, que les acides désagrégeraient complètement, tandis que les autres y résisteraient. Le premier groupe, ajoute-t-on, cé-

(¹) Cf. Ce Recueil, 6ᵉ série, t. XV, p. 105.

(²) D'autres terres, renfermant certains silicates riches en chaux, se comporteraient sans doute différemment.

derait de préférence ses alcalis aux végétaux dans le cours de la végétation. Mais cette distinction est arbitraire.

4. En fait, il n'est pas possible de mettre d'un côté les silicates attaquables et, d'un autre côté, les silicates prétendus inattaquables. Cette distinction ne représente guère que les degrés inégaux de la vitesse de dissociation progressive des divers silicates contenus dans les roches primitives, par les agents atmosphériques; la terre végétale n'étant autre chose qu'un mélange de ces roches, avec les produits de la décomposition propre des végétaux.

La portion des silicates dont la dissociation est moins avancée, à un moment quelconque, est attaquée plus facilement par les acides; tandis que la portion dont la dissociation a été poussée moins loin, au même moment, s'attaque moins vite. L'attaque, se ralentissant de plus en plus, tend à devenir très faible pendant un laps de temps déterminé : de façon à permettre de définir en apparence certaines conditions analytiques, où les résultats seront à peu près constants.

Mais il est évident que cette définition est purement conventionnelle et qu'elle n'offre aucune relation nécessaire ni même probable, avec les quantités d'alcali réellement assimilables par les plantes. Aucune expérience, en effet, n'a été faite pour établir qu'elle représente une limite fixe, vers laquelle tendraient les agents atmosphériques, eau, acide carbonique, etc., attaquant avec le concours du carbonate de chaux, de la lumière et des matières organiques du sol, une terre donnée, et *a fortiori* une terre quelconque, pendant l'espace d'une année.

5. Les végétaux, d'ailleurs, exercent sur la terre, pour l'extraction des alcalis et autres substances qui y sont contenues, des réactions chimiques propres, tout à fait distinctes des actions lentes des agents atmosphériques, et plus encore des actions rapides des acides minéraux.

On sait avec quelle énergie, on pourrait dire avec quel

instinct admirable, — si ce mot était applicable à la vie végétale, — les plantes arrivent à tirer du sol les moindres traces de phosphore, de soufre, de potasse, de fer, nécessaires à leur alimentation. Elles les extraient du sol, le plus souvent en absorbant pour leur propre compte, sous forme de composés organiques particuliers, des doses d'acide silicique bien plus considérables que la dose de cet acide qui serait soluble directement dans l'eau, ou dans les acides minéraux étendus. On retrouve ces acides silico-organiques pendant l'évaporation des extraits végétaux, préparés par l'eau pure ou par les acides, agissant sur les plantes, sur la terre, ou sur le terreau. La silice s'en sépare alors, au fur et à mesure de l'évaporation et jusqu'à la fin ; elle demeure constamment unie avec certaines matières carbonées et avec des alcalis, dont elle ne peut pas être isolée complètement, si ce n'est après une incinération totale. Aussi le dosage exact des alcalis dans les plantes, ainsi que dans le terreau qui en dérive, et dans la terre elle même, ne saurait-il, nous le répétons, être effectué, dans la plupart des cas, sans le concours de l'acide fluorhydrique et des fluorures.

De telles actions spécifiques des végétaux, lentement exercées sur les silicates naturels de la terre, dont les plantes extraient à la fois la silice et les alcalis nécessaires à leur constitution, méritent d'attirer au plus haut degré l'attention des analystes et des agriculteurs. Leur intervention joue un grand rôle dans la restitution au sol, par les engrais complémentaires, des éléments minéraux enlevés par les plantes, et elle rend indispensable, quelles que soient d'ailleurs les difficultés de l'opération, le dosage total des alcalis et autres matières contenues dans le sol qui fournit aux plantes les matériaux de leur développement.

FAITS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DES PRINCIPES AZOTÉS RENFERMÉS DANS LA TERRE VÉGÉTALE;

PAR MM. BERTHELOT ET G. ANDRÉ.

Dans une étude précédente (1), nous avons étudié d'une manière générale la formation de l'ammoniaque par la terre végétale ordinaire, c'est-à-dire ne renfermant ni terreau, ni matière qui lui soit comparable. Une terre semblable ne contient à dose sensible ni ammoniaque libre, ni sels ammoniacaux; mais on y rencontre surtout des principes amidés, dont la décomposition lente par les acides ou les alcalis étendus, froids, et surtout bouillants, et même par l'eau pure, dès la température ordinaire, est l'origine principale de l'ammoniaque trouvée dans les analyses.

Cette même décomposition lente par l'eau et par les carbonates alcalins et terreux engendre pareillement de l'ammoniaque, que les terres végétales émettent à froid, et qui se répand dans l'atmosphère ambiante.

Les principes amidés qui se décomposent ainsi appartiennent :

1° A la classe des amides proprement dits, dérivés de l'union des acides avec l'ammoniaque, et qui régénèrent cette dernière assez facilement, quoique avec des vitesses inégales, sous l'influence des acides et des alcalis;

2° A la classe des alcalamides dérivés de l'union des bases azotées volatiles avec les acides, lesquels se comportent à peu près comme les amides et fournissent des composés azotés volatils;

3° Enfin à la classe des alcalamides dérivés de l'union des bases azotées fixes, ou corps congénères, avec les acides,

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IX, p. 289; 1887.

lesquels se dédoublent simplement en fournissant des produits azotés non volatils; les alcalis volatils n'étant susceptibles de prendre naissance que par des réactions plus compliquées et plus difficiles à réaliser.

Parmi ces alcalamides, les uns sont solubles dans l'eau, les autres insolubles, et le dédoublement de ces derniers, par les acides ou par les alcalis, peut fournir soit des dérivés solubles dans l'eau, salins ou acides, soit des dérivés insolubles.

Ces distinctions multiples s'appliquent, comme nous allons le montrer, aux composés azotés de la terre végétale; elles sont indispensables pour en débrouiller l'analyse immédiate et la constitution. On ne saurait douter d'ailleurs qu'elles ne jouent un rôle essentiel dans les conditions qui président à l'absorption par les plantes des matières hydrocarbonées et azotées du sol et à la nutrition végétale.

Voici quelques-uns des résultats de nos observations. La terre végétale qui en a été le sujet était une terre argileuse.

1^{kg} de cette terre, séchée à 110°, contenait :

Carbone organique..............	$19^{gr},10$
Azote..........................	$1^{gr},669$

Le rapport pondéral du carbone à l'azote est

$$11,6:1,$$

c'est-à-dire voisin du quart de ce rapport fondamental

$$3,2:1$$

qui caractérise les principes protéiques. En admettant que l'azote concoure à former des composés analogues dans la terre, celle-ci pourrait être regardée comme contenant environ 1 partie de principes protéiques, associée avec 3 parties de principes humiques ou autres, ces derniers étant dérivés spécialement des hydrates de carbone.

Pour pousser plus loin cette étude, nous avons extrait la matière organique de la terre ; ou plus exactement la portion de cette matière soluble dans la potasse étendue, (réagissant au bain-marie), puis précipitable par l'acide sulfurique étendu.

Après lavage et dessiccation à 100°, cette matière organique contenait, sur 100 parties :

C	53,43
H	5,11
Az	2,97
O	35,25
Cendres	3,24

Le rapport en poids du carbone à l'azote, dans cette matière, répond au nombre 18 environ, nombre inférieur d'un tiers à ce qu'il est dans la terre totale. Cette différence est attribuable, en partie, à l'élimination de l'ammoniaque, sous l'influence de la potasse; en partie à l'existence de certains composés azotés, insolubles dans la potasse.

Les chiffres suivants achèvent de préciser la signification de cette matière, par rapport à la terre végétale. En effet, nous avons trouvé, par l'analyse, que le carbone de la terre examinée se répartissait ainsi, sur 100 parties de carbone :

Carbone de la partie insoluble dans la potasse.	35,0
Carbone de la partie soluble dans la potasse et reprécipitable par l'acide sulfurique étendu et froid	11,1
Carbone de la partie soluble dans la potasse et non reprécipitable par ce même acide	52,9
Perte	1,0
	100,0

Cette analyse, quoique imparfaite, fournit une première vue sur la constitution de la matière organique qui

constituait la terre soumise à notre examen; les recherches qui suivent, comparées avec les belles études de M. Schützenberger sur les composés protéiques, permettront peut-être d'aller plus loin.

En effet, pour jeter quelque lumière sur la nature des principes azotés que cette terre renferme, nous lui avons fait subir les épreuves suivantes :

Traitements par les acides;

Traitements par les alcalis;

Les uns et les autres étant pris à différents degrés de concentration, de température, et employés pendant des temps différents.

On a examiné dans chaque cas:

L'azote dégagé sous forme d'ammoniaque (ou d'alcali volatil analogue);

L'azote renfermé dans les composés fixes solubles dans l'eau, obtenus avant et après neutralisation;

L'azote renfermé dans les composés insolubles, obtenus avant et après neutralisation;

Enfin on a dosé, dans un certain nombre de cas, le carbone contenu dans chacun de ces groupes.

A. — Traitements alcalins.

I. — *Réaction opérée à froid avec une solution étendue de potasse.*

On a pris 50^{gr} de terre humide; séchée à 110°, elle contenait 48^{gr} de matière fixe. Elle a donné à l'analyse, pour le même poids :

Azote = 0^{gr},0814.

On a délayé ces 50^{gr} dans un grand excès de potasse au dixième et on a placé le tout dans un vase clos renfermant de l'acide sulfurique titré : cet acide a été dosé et renouvelé, après divers intervalles de temps.

On a obtenu ainsi :

Après.		Azote dégagé sous forme d'ammoniaque.
		gr
	3 jours	0,0034
	3 autres jours (6 en tout), nouveau dégagement	0,0020
	5 (11 en tout)	0,0011
	6 autres jours (17)	0,0013
	8 autres (25)	0,0015
	16 autres (41)	0,0014
	5 autres (46)	0,0034
Total.	46 jours. Azote ammoniacal.	gr 0,0141

L'action continuait encore à cette époque, mais de plus en plus lentement.

Ainsi, dans l'espace de 46 jours, les 17,4 centièmes de l'azote de cette terre ont été éliminés, par la potasse étendue et froide, sous forme d'ammoniaque.

Un quart environ (4,2 centièmes) l'a été pendant les trois premiers jours;

Un huitième, pendant les trois jours suivants.

Puis l'action, devenue beaucoup plus faible, s'est poursuivie pendant les quarante jours suivants, à peu près proportionnellement au temps pendant cette seconde période. Ce dernier résultat est conforme à la loi élémentaire découverte il y a vingt-huit ans, par l'un de nous, pour les réactions simples exercées dans un système homogène, pendant une période assez courte pour que le poids absolu de la matière non transformée demeure presque constant : condition où la marche du phénomène est représentée sensiblement par son équation différentielle.

Si nous comparons la première période de 6 jours avec la suivante, il semble, d'après ces observations, que les principes amidés de la terre, décomposables par la potasse, appartiennent à deux groupes distincts, lesquels se détruisent avec des vitesses très inégales.

II. — *Réaction opérée à chaud, avec une solution étendue de potasse.*

1. On a pris 200gr de terre, renfermant 5gr,2 d'eau éliminable à 110°, et 0gr,3256 d'azote. Cette matière a été délayée dans 1lit,500 d'eau, qui contenait 50gr de potasse (supposée anhydre, $K^2O = 94^{gr},2$).

Le tout, placé dans un ballon, a été chauffé dans un bain-marie bouillant, pendant 6h.

En même temps, un courant d'hydrogène purifié traversait le ballon : ce qui avait le double résultat d'éviter l'action oxydante de l'air et d'entraîner à mesure l'ammoniaque formée. On recueillait cette dernière dans un tube à boule, contenant de l'acide sulfurique titré.

L'azote initial étant 0gr,3256

On a obtenu, au bout de 6h :

Azote ammoniacal volatilisé..... 0gr,0366

La moitié seulement du liquide acide obtenu pendant l'expérience a été utilisée dans ce dernier dosage.

2. L'autre moitié a été évaporée à sec au bain-marie, puis introduite dans un tube de verre dur, avec de la chaux sodée, et chauffée au rouge. Cette opération avait pour but de rechercher s'il s'était formé dans la réaction de la potasse une proportion sensible de quelque composé azoté volatil, susceptible d'être retenu par l'acide sulfurique, sans pouvoir cependant être titré par alcalimétrie, tel que l'aniline, l'indol, ou congénères. Ce second dosage a fourni Az = 0gr,0364.

La concordance complète des deux chiffres exclut la dernière hypothèse.

En résumé, l'azote ammoniacal déplacé par la potasse étendue, réagissant dans un bain-marie chauffé vers 100°, dans l'espace de 6 heures, répondait aux 11,24 centièmes

de l'azote total initial : soit un neuvième sensiblement.

3. Après élimination de cette dose d'ammoniaque, on a poursuivi l'étude de la liqueur et de la matière restées dans le ballon. On a jeté le tout sur un filtre et on a examiné séparément : d'une part, la partie insoluble, convenablement lavée à l'eau froide jusqu'à absence d'alcalinité, et d'autre part la partie soluble.

La *partie insoluble*, séchée à froid, puis à chaud, contenait, d'après le dosage à la chaux sodée : Az : $0^{gr},0418$; c'est-à-dire 12,84 centièmes de l'azote initial.

La *partie soluble* a été neutralisée exactement par l'acide sulfurique, et évaporée à sec, au bain-marie d'abord, puis à l'étuve. Le dosage à la chaux sodée, opéré ensuite sur le résidu, a fourni

$$Az = 0^{gr},2411,$$

c'est-à-dire 74,05 centièmes de l'azote initial.

On a donc obtenu, en définitive, pour 100 parties :

Az ammoniacal volatilisé........	11,24
Az retenu dans la partie insoluble.	12,84
Az retenu dans la partie soluble...	74,05
	98,13
Perte	1,87

La perte est aussi faible qu'on pouvait l'espérer dans des traitements si compliqués. Elle prouve que l'azote n'a pas été éliminé sous quelque forme inconnue, ou inaccessible à la méthode de dosage employée.

4. Si l'on compare la réaction exécutée dans un bain-marie bouillant à 100°, avec la réaction opérée à froid, on remarque que cette dernière réaction, lente et progressive, a été plus loin dans l'espace de 46 jours, que la réaction opérée au bout de 6 heures au bain-marie : condition, d'ailleurs, où la température du liquide alcalin plongé dans le bain n'atteignait certainement pas 100°.

On peut conclure de ce résultat que les nombres donnés

ci-dessus ne répondent pas à une distinction exacte des divers groupes d'amides; l'action exécutée au bain-marie n'approchant pas, au bout de 6 heures, de la limite à laquelle elle serait épuisée. Cette remarque nous a conduit à exécuter les expériences suivantes, dans lesquelles la durée de la réaction a été à peu près doublée.

III. — *Même expérience répétée à chaud, pendant* 13^h.

On a pris, d'une part, 50^{gr} de potasse (K^2O) dissoute dans $1^{lit},500$ d'eau; et, d'autre part, 200^{gr} de terre humide (soit sèche, $194^{gr},8$), contenant : $Az = 0^{gr},3256$.

L'expérience a duré 13^h, le ballon étant chauffé dans un bain-marie maintenu à 100°, et ce vase traversé par un courant d'hydrogène.

On a obtenu dans cette expérience :

		Pour 100 de l'azote total.
1° Azote volatil, éliminé sous forme d'ammoniaque et dosé par neutralisation..........	gr 0,0522	16,03
En reprenant les produits condensés dans l'acide sulfurique, évaporant, etc., et traitant le résidu par la chaux sodée, on a obtenu $0^{gr},0518$; ce qui prouve de nouveau que tout l'azote volatilisé et combiné avec l'acide sulfurique pouvait être regardé comme ammoniacal.		
2° Azote fixe dans la *partie insoluble*, lavée à l'eau jusqu'à non alcalinité, puis séchée et traitée par la chaux sodée......................	0,0325	9,98
3° Azote fixe dans la *partie soluble*, neutralisée par H Cl et évaporée à sec (sans aucune filtration), puis traitée par la chaux sodée.....	0,2412	74,01
Total........	$0^{gr},3259$	100,02

On voit que le contrôle est exact : la somme des trois doses d'azote obtenues étant égale à 100 : il n'y a donc

pas d'azote perdu à l'état libre, ou sous quelque forme ignorée.

Cela fait, pour poursuivre l'étude des principes azotés de la terre, on a partagé en deux la matière insoluble dans la potasse.

IV. — *Matière insoluble dans la potasse, à chaud : suite de la réaction alcaline.*

Une *portion de la matière insoluble* de l'expérience précédente a été de nouveau traitée pendant 13^h, à 100°, par la potasse, employée sous la même concentration. On a lavé le résidu et on y a dosé l'azote.

On a trouvé que la partie demeurée insoluble, après ce second traitement, c'est-à-dire au bout de 26^h de réaction au bain-marie, ne renfermait plus que 64,21 pour 100 de l'azote contenu dans la matière insoluble primitive.

Il s'était donc éliminé une nouvelle dose d'azote, représentant 35,79 pour 100, soit le tiers environ : en partie à l'état de composé soluble, en partie à l'état volatil.

Ce résultat met bien en évidence le lent et progressif dédoublement des alcalamides, opéré sous l'influence de la potasse.

V. — *Matière insoluble dans la potasse à chaud, traitée ensuite par l'acide chlorhydrique.*

Une *autre portion de la matière insoluble* de l'expérience III a été traitée par l'acide chlorhydrique étendu, dans la proportion de $\frac{1}{5}$ environ d'acide réel par rapport au poids de la matière supposée sèche. On a opéré au bain-marie, pendant 13^h.

Cette opération a laissé une nouvelle partie insoluble, ne renfermant plus que 45,09 pour 100 de l'azote initial de la partie insoluble primitive.

Il s'était donc éliminé, par l'action de l'acide :

54,91 pour 100 de l'azote contenu dans la matière primitivement insoluble dans la potasse; cette élimination ayant eu lieu sous forme de composés solubles ou volatils.

On remarquera qu'elle surpasse de moitié l'élimination analogue produite sous l'influence de l'alcali.

Ainsi les composés azotés insolubles de la terre sont dédoublés par les acides étendus, aussi bien que par les alcalis, et même plus rapidement.

Ce fait, établi par les preuves les plus rigoureuses, est d'une grande importance dans la discussion des méthodes susceptibles d'être employées pour l'analyse de la terre végétale. Il montre, en effet, combien *il serait peu exact de croire que la réaction des acides étendus est plus convenable que celle des alcalis, pour déceler ou doser l'ammoniaque préexistante dans la terre végétale :* nous avons déjà insisté sur ce point (1).

VI. — *Autre essai avec la terre et la potasse, à chaud.*

Un autre essai a été exécuté sur 100^{gr} de terre, 25^{gr} de potasse, 750^{cc} d'eau; le tout chauffé dans un bain-marie à 100°, pendant treize heures. Cet essai avait pour but spécial d'examiner la partie soluble dans la potasse.

Il répond en réalité à des conditions de chauffage un peu différentes du n° III, parce que la masse de la matière contenue dans le ballon que l'on maintient au bain-marie est moindre. On a obtenu

dans la *partie insoluble,* les..... 8,84 centièmes

de l'azote initial

au lieu des........................ 9,98 centièmes

obtenus, signalés plus haut (*Essai* n° III).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6 série, t. XI, p. 370.

La *partie soluble* a été traitée cette fois par l'acide sulfurique étendu; ce qui a donné lieu à un produit précipité et à une liqueur. L'azote dosé dans le produit ainsi reprécipité contenait les 52,39 centièmes de l'azote initial de la terre. Ce chiffre représente les deux tiers environ de l'azote, amené à l'état de composés solubles par la potasse, dans ces conditions.

VII. — *Autre essai, plus prolongé.*

En poussant plus loin l'action des alcalis étendus sur la terre végétale, on augmente la proportion des principes azotés insolubles dans la potasse : c'est là un résultat inattendu à certains égards et très digne d'intérêt.

Voici l'expérience

Terre : 75gr humide (sèche, 73gr, 05) + 19gr potasse (K^2O) + eau.

Cette terre renfermait { Azote = 0gr, 1220. Carbone = 1gr, 3981.

On a chauffé le ballon qui contenait ces matières, au bain-marie, dans un courant lent d'hydrogène, comme toujours. On a obtenu :

	gr	Pour 100 de l'azote total.
1° Azote volatilisé sous forme de AzH^3.....	0,0266	21,80
2° Azote dans la partie insoluble, lavée à l'eau jusqu'à non-alcalinité........................	0,0174	14,26
3° Azote dans les acides bruns précipités par HCl, lequel a été ajouté à la liqueur alcaline jusqu'à neutralisation.......................	0,0213	17,46
La matière brune ainsi précipitée renfermait 1,12 pour 100 de son poids d'azote.		
4° Azote des amides acides et autres principes contenus dans la partie soluble, non précipitable par l'acide chlorhydrique...........	0,0544	44,26
	0gr,1197	97,78
Perte.......................	0,0023	2,22

Dans ces conditions, le dégagement de l'ammoniaque, augmentant sans cesse, a été amené (*Essai* n° III)

de 16 à 21,8 centièmes de l'azote initial;

tandis que l'azote des composés insolubles dans la potasse était porté (*Essai* n° III)

de 10 à 14 centièmes de l'azote initial.

Pendant ce temps, l'azote des composés solubles dans la potasse, a baissé de 74,0 à 61,72 centièmes de l'azote initial.

Ainsi l'azote des composés insolubles dans la potasse s'est accru notablement, soit de 10,0 à 14, 3 centièmes, d'après les mesures directes.

Plusieurs réactions se poursuivent donc simultanément, lorsque la potasse est mise en présence des principes azotés de la terre végétale. Certains de ces principes, pendant une première période de la réaction, deviennent d'abord solubles dans la potasse, et même forment des composés non reprécipitables de leur solution alcaline par les acides. Mais l'action de la potasse se prolongeant, les principes azotés qu'elle a dissous perdent peu à peu une partie de leur azote, sous forme d'ammoniaque, ou d'alcalamides solubles, et ils sont ramenés par là de nouveau : les uns à l'état de principes insolubles dans la potasse même, les autres à l'état de principes solubles dans la potasse, mais insolubles dans une liqueur acide. Ces composés renferment toujours de l'azote, mais ils sont devenus plus pauvres en cet élément, et dès lors d'un poids moléculaire plus considérable, c'est-à-dire plus condensés; étant dérivés d'un nombre de molécules plus grand du ligneux, ou plutôt du glucose, générateur initial des principes humiques.

Enfin les derniers principes eux-mêmes ne sont pas absolument stables à l'égard de la potasse; mais ils sont plus lentement décomposables que les premiers.

VIII. — *Rapport du carbone à l'azote dans les divers composés azotés dérivés de la terre.*

Poussons plus loin notre étude, en déterminant le rap port du carbone à l'azote, dans les composés azotés divers qui peuvent être formés sous l'influence des alcalis, aux dépens de la terre végétale.

Dans son état initial, cette terre renfermait, sur 1^{kg} (sec):

Carbone organique..............	$19^{gr},10$
Azote..........................	$1^{gr},669$

Le rapport en poids de ces deux éléments est 11,6 : 1 ou 8,62 centièmes. C'est sensiblement le rapport atomique brut, C^{14} : Az.

Dans l'expérience n° III (treize heures, à 100°, p. 321), la partie insoluble dans les alcalis contenait :

		Poids absolu.	En centièmes du carbone total.
D'après l'analyse élémentaire....	C =	gr 0,653	34,2
La partie soluble dans la potasse, mais précipitable par l'acide sulfurique......................	C =	0,2075	10,9
La partie soluble dans la potasse, non précipitable par les acides.	C =	0,9859	51,6
		$1^{gr},8464$	96,7
Perte........		$0^{gr},0636$	3,3

Dans l'expérience n° VII (p. 324) poussée plus loin, on a trouvé :

Carbone de la partie insoluble dans la potasse..................................	0,596	31,2
Carbone des acides bruns, précipités par HCl étendu aux dépens de la partie soluble en liqueur alcaline................	0,518	27,1
Carbone des principes demeurés dissous, après les deux réactions successives de l'alcali et de l'acide.....................	0,764	40,0
	1,888	98,3
Perte	0,022	1,7

Si l'on compare ces derniers chiffres avec lès dosages d'azote effectués sur les mêmes produits, tels qu'ils ont été donnés plus haut (p. 324), on trouve :

1° Pour le carbone de la partie insoluble dans les alcalis, le rapport de l'azote au carbone en poids est le suivant.................................. 100:4,0

2° Pour le carbone de la partie dissoute par les alcalis, mais précipitable par les acides, etc......... 100:5,6

3° Pour le carbone de la partie demeurée dissoute et non précipitable par les acides............. 100:9,7

Ce dernier rapport surpasse celui qui a été observé avec la terre initiale (100:8,6).

Mais les deux autres rapports lui sont inférieurs, celui de la partie insoluble étant le moindre de tous.

Ce résultat tend à montrer que la fixation de l'eau (opérée sous l'influence des alcalis) sur les composés amidés du sol, les dédouble en les transformant en composés solubles moins condensés; les composés les plus condensés étant à la fois les moins solubles et les plus pauvres en azote. Cette relation inverse de la solubilité avec les dédoublements, d'une part, et, avec la condensation, de l'autre, concorde d'ailleurs avec les résultats généraux des réactions des principes organiques, telles que nous avons coutume de les observer dans nos laboratoires. Elle joue assurément un rôle dans les transformations que la terre végétale peut éprouver, soit par les actions lentes de l'air et des eaux naturelles, soit par celles de la végétation.

B. — Traitement par les acides.

Jusqu'ici nous avons traité la terre d'abord par les alcalis. Il conviendrait de nous occuper maintenant de son traitement initial par les acides. La question est intéressante, mais nous n'avons pas cru devoir l'examiner avec les mêmes développements. Exposons cependant quelques résultats observés.

1. Rappelons que nous avons déjà exposé, dans ce Recueil, divers résultats observés dans la réaction des acides étendus sur la terre végétale, principalement au point de vue de la formation de l'ammoniaque; formation que ces acides déterminent constamment [1], avec quelque précaution qu'ils soient employés : ce qui met en suspicion plusieurs procédés proposés pour doser l'ammoniaque préexistante dans la terre. Nous allons présenter aujourd'hui certaines observations nouvelles, relatives à l'action de l'acide chlorhydrique, opérant à la température du bain-marie, ainsi qu'aux dédoublements que cet acide détermine.

2. On a fait chauffer au bain-marie 100^{gr} de la terre précédente avec 500^{gr} d'eau, renfermant 15^{gr} d'acide chlorhydrique (HCl).

Après treize heures de réaction, on a lavé le produit à l'eau chaude, jusqu'à cessation de réaction acide.

On a obtenu, pour 100 parties de l'azote initial ($1^{gr},669$ dans 1^{kg} de terre), dans deux expériences :

		I.	II.
Azote dans la partie soluble	Azote ammoniacal (par MgO)..	13,7	17,6
	Azote amidé (par la chaux sodée).	56,2	52,8
Azote dans la partie insoluble (par la chaux sodée)......................................		29,7	29,0
		99,6	99,4

3. Pour pousser plus loin, la *portion insoluble* dans l'acide chlorhydrique a été traitée par la potasse étendue, à 3 pour 100, au bain-marie, pendant treize heures. Cette opération a fourni une nouvelle portion soluble et une portion insoluble. La dernière ne contenait plus que le tiers environ de l'azote de la matière insoluble initiale.

---

[1] Ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 370.

On voit que les deux traitements successifs, par l'acide étendu et par l'alcali étendu, au bain-marie, dans les conditions ci-dessus, ont rendu solubles les 91 centièmes de l'azote de la terre végétale.

La même série exécutée dans un ordre inverse (*Essais* n°s III et V) avait rendu solubles jusqu'aux 94,5 centièmes de l'azote total.

Ces nombres et ces rapports varient évidemment suivant les conditions des essais.

En résumé, la décomposition des principes azotés contenus dans la terre végétale, qu'elle soit opérée par les alcalis, ou par les acides, tend en général à abaisser le poids moléculaire des produits solubles résultants. Ceci fait entrevoir suivant quels mécanismes doit être effectuée l'absorption des matières humiques et azotées du sol par les végétaux.

En effet, d'après les données précédentes :

1° L'influence prolongée des alcalis a rendu solubles, au bout de 26 heures au bain-marie, les 93,6 centièmes de l'azote organique, contenu à l'origine dans la terre végétale.

2° Sous les influences successives des alcalis d'abord, puis des acides, on est parvenu à un chiffre voisin : 94,5.

3° En opérant dans un ordre inverse, c'est-à-dire en commençant par l'acide chlorhydrique étendu, celui-ci a rendu soluble, au bout de 13 heures au bain-marie, les 71 centièmes de l'azote (15 centièmes ayant formé de l'ammoniaque), puis le traitement consécutif par la potasse étendue a rendu solubles 20 centièmes encore ; c'est-à-dire que les deux traitements réunis ont rendu définitivement solubles les 91 centièmes de l'azote organique de la terre.

Ces essais montrent donc comment l'azote insoluble

contenu dans les composés humiques peut être graduellement rendu soluble et assimilable. Les actions chimiques développées au sein des végétaux ne sont assurément pas identiques à celles qu'exercent les acides et les alcalis dans nos expériences. Cependant les unes et les autres offrent certains termes de comparaisons, au point de vue des mécanismes chimiques mis en jeu par les carbonates terreux et par l'acide carbonique contenus dans les eaux naturelles, ainsi que par les acides formés dans les végétaux; les actions naturelles compensant, en raison de leur durée, les effets plus énergiques exercés en un temps plus court, dans nos laboratoires, par les acides et par les alcalis minéraux.

NOUVELLES OBSERVATIONS SUR LES COMPOSÉS AZOTÉS VOLATILS ÉMIS PAR LA TERRE VÉGÉTALE;

Par M. BERTHELOT.

J'ai fait, dans le cours de l'année 1890, quelques observations nouvelles sur l'émission, par la terre, de certains composés azotés volatils, que j'avais signalés pendant ma précédente campagne d'expériences (¹) : le sujet est assez intéressant, au point de vue physiologique et agricole, pour qu'il m'ait paru utile de faire connaître ces observations.

Les essais présents ont été réalisés avec des sables argileux ou des argiles pauvres en azote, mais amenés à peu près à la limite naturelle de saturation par cet élément de la matière organique qu'ils renferment. Ils étaient disposés dans des pots de porcelaine, renfermant 1^{kg} de ma-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIX, p. 492.

tière, et placés dans de grandes cloches, de la capacité de 50^{lit}, ajustées sur des capsules de verre destinées à recueillir l'eau de condensation [1].

Les expériences ont duré cinq mois et demi, de mai à octobre.

Pendant une première période, on a arrosé de temps en temps, par la tubulure supérieure; de façon à empêcher le sol de se dessécher. L'eau évaporée se condensait à mesure sur les parois de la cloche, et elle était extraite chaque semaine par la tubulure inférieure, puis additionnée d'un peu d'acide sulfurique étendu et mise à part.

Durant le même temps, un petit vase renfermant de l'acide sulfurique étendu était placé sous la cloche, au voisinage du pot qui contenait la terre, dans l'intention de recueillir séparément, s'il se pouvait, le gaz ammoniac exhalé dans l'atmosphère de la cloche.

Pendant la seconde période, de durée à peu près égale, on a cessé tout arrosage, et, par suite, la terre s'est desséchée, en même temps que cessaient les condensations d'eau sur les parois de la cloche.

A la fin, on a dosé :

1° L'ammoniaque condensée directement dans l'acide sulfurique étendu;

2° L'ammoniaque, déplaçable par la magnésie, telle qu'elle s'était accumulée dans les eaux de condensation.

3° L'azote organique contenu dans celle-ci, après élimination de l'ammoniaque; azote dosable après neutralisation par un léger excès d'acide, évaporation à sec et traitement du résidu au rouge par la chaux sodée.

Voici les résultats :

	gr
N° 115. — 1^{kg} sable argileux renfermant : Azote......	0,090
Azote ammoniacal de l'eau d'arrosage....	0,000048

[1] Voir la figure dans le tome XIX.

Les produits exhalés ont fourni :

		gr
Première période (arrosage)	Azote ammoniacal, recueilli dans l'acide sulfurique	0,00012
	Azote ammoniacal des eaux de condensation	0,00012
	Azote organique des mêmes eaux	0,00220
		0^{gr},00244
Seconde période (pas d'arrosage).	Azote ammoniacal, recueilli dans l'acide sulfurique	0,000007
	Azote ammoniacal des eaux de condensation	0,000007
	Azote organique des mêmes eaux	0,000040
		0^{gr},000054

N° 121. — 1^{kg} sable argileux, avec addition d'une petite quantité de terre faite à froid, le tout renfermant : Azote .... 0^{gr},091

Azote ammoniacal de l'eau distillée, arrosage. 0,000048

Première période (arrosage)	Azote ammoniacal recueilli dans l'acide sulfurique	0,00015
	Azote ammoniacal des eaux de condensation	0,00070
	Azote organique des mêmes eaux	0,00120
		0^{gr},00205
Seconde période.	Azote recueilli dans l'acide sulfurique	0,000007
	Azote ammoniacal des eaux de condensation	Nul
	Azote organique des mêmes eaux	0,000040
		0^{gr},000047

N° 126. — 1^{kg} argile blanche, avec addition d'infusion de terre, le tout renfermant : Azote 0,047

Azote ammoniacal de l'eau distillée, arrosage 0,000048

Première période (arrosage)	Azote ammoniacal recueilli dans l'acide sulfurique	0,0001
	Azote ammoniacal des eaux de condensation	0,00055
	Azote organique des mêmes eaux	0,00076
		0^{gr},00142

D'autres essais, faits avec addition de diverses matières organiques, tels que mannite, amidon, dérivé humique du sucre, ont fourni des résultats tout à fait analogues; mais il paraît inutile d'en reproduire le détail, à cause de la similitude des nombres et des conclusions.

D'après les chiffres qui précèdent, on voit d'abord que l'exhalaison des produits azotés a eu lieu avec une certaine activité relative (2^{mgr} en deux mois et demi), tant que l'arrosage a maintenu la terre humide et l'évaporation intérieure.

Avec la terre non arrosée, le phénomène consécutif est devenu incomparablement plus lent; cependant, il a subsisté, c'est-à-dire que le sol sec a continué à exhaler des traces de composés azotés volatils, pendant la seconde période, de durée à peu près égale à la première.

Le vase renfermant de l'acide sulfurique étendu, placé à côté du pot qui contenait la terre, n'a guère arrêté que la moitié de ces faibles doses de l'ammoniaque : probablement parce que, d'un côté, sa surface n'était qu'une très petite fraction de la surface de condensation des vapeurs, et que, de l'autre, la tension de l'ammoniaque dans l'eau, une fois condensée et accumulée dans la capsule inférieure, était tellement petite, que l'alcali volatil n'avait pas le temps de se répandre suffisamment dans l'atmosphère supérieure, pendant l'intervalle des récoltes de l'eau condensée.

Enfin, et c'est là le résultat le plus intéressant, l'azote contenu dans les composés organiques volatils, émis dans ces conditions par le sable argileux, a toujours été fort supérieur à l'azote émis sous forme d'ammoniaque. La terre végétale, 20 fois plus riche en azote que le sable argileux ci-dessus, avait émis également ces deux ordres de composés, dans mes essais précédents; mais l'azote ammoniacal y prédominait [1] sur l'azote organique, tout en lui

---

[1] Mémoire cité plus haut, p. 496.

demeurant comparable, soit avec la terre nue, soit en présence des plantes supérieures. Il est probable que ces phénomènes subissent, dans tous les cas, l'influence de la végétation des microbes ou plantes inférieures, contenus dans tous les sols, lesquels fabriquent les traces observées de matières azotées volatiles, sortes de ptomaïnes végétales.

SUR L'ODEUR PROPRE DE LA TERRE;

Par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ.

On connaît l'odeur spéciale et qui n'est pas sans agrément, émise par la terre végétale récemment mouillée, après une courte pluie par exemple. Nous avons fait quelques essais pour en rechercher l'origine. Ces essais tendent à établir que le principe essentiel de cette odeur réside dans un composé organique, neutre, de la famille aromatique, et qui est entraîné par la vapeur d'eau, à la façon des corps possédant une très faible tension. L'odeur en est pénétrante, presque piquante, analogue à celledes matières camphrées, distincte d'ailleurs de celle des nombreuses substances connues de nous. Quant à la proportion, elle est extrêmement faible et peut être regardée comme voisine de quelques millionièmes.

Ce nouveau principe n'est ni un acide, ni un alcali, ni même un aldéhyde normal; ses solutions aqueuses concentrées sont précipitables par le carbonate de potasse, avec production d'un anneau résineux. Chauffées avec la potasse, elles développent une odeur âcre, analogue à la résine d'aldéhyde. Elles ne réduisent pas le nitrate d'argent ammoniacal. Enfin elles donnent lieu, dans les conditions connues, c'est-à-dire par l'emploi de la potasse et de l'iode,

à une abondante formation d'iodoforme ([1]), propriété commune d'ailleurs à un grand nombre de substances.

Voici comment nous avons constaté ce principe. On a pris 3^{kg} de terre végétale, c'est-à-dire du mélange de sable argileux faiblement calcaire et de matière humique, qui constitue le sol des prairies de la Station de Chimie végétale de Meudon. Après l'avoir minutieusement débarrassée de tout débris organique visible, on l'a placée dans un alambic de verre, en s'arrangeant pour que la matière contînt 10 à 12 centièmes d'eau au moins. L'alambic a été plongé dans un bain-marie et maintenu vers 60°, pendant plusieurs heures. L'eau condensée s'écoulait à mesure, par le bec de l'alambic. On en a recueilli 175^{cc}, doués de l'odeur spécifique.

Cette eau distillée a été rectifiée de nouveau, de façon à obtenir seulement 20^{cc}. L'odeur s'exalte dans le produit volatilisé, sans cependant disparaître entièrement dans le résidu non évaporé : ce qui atteste la faible tension de vapeur du produit, assimilable sous ce rapport au camphre ou au menthol.

Le liquide offre une réaction alcaline; il contient de l'ammoniaque et réduit le nitrate d'argent ammoniacal; dernière réaction due à quelque alcali pyridique, ou analogue, car il a suffi de distiller de nouveau avec une trace d'acide sulfurique étendu pour obtenir un liquide neutre, privé d'action réductrice, et qui cependant conservait toujours son odeur propre. L'addition d'un alcali à la liqueur n'a pas fait davantage disparaître l'odeur, du moins immédiatement.

Les 20^{cc} ont été réduits par deux nouvelles distillations à 1^{cc}. L'odeur s'est exaltée de plus en plus.

([1]) Cependant nous n'avons rencontré dans les produits volatils émis par la terre végétale que nous avons étudiée ni furfurol, ni acétone; non plus que l'alcool ordinaire, signalé par M. Müntz dans certaines terres, où son existence est d'ailleurs facile à expliquer. Mais elle ne paraît pas constituer un fait général.



A ce centimètre cube, on a ajouté du carbonate de potasse pur et cristallisé : la liqueur s'est troublée aussitôt; il a fallu quelques heures pour l'éclaircir et il s'est formé à sa surface un anneau résineux, presque insensible, représentant tout au plus 1 à 2 centigrammes d'une matière, que nous n'avons réussi à identifier avec aucun principe connu. Mais les réactions décrites plus haut permettent au moins d'en assigner le caractère général.

La distillation de la terre chauffée au bain-marie, après mélange avec un peu de chaux éteinte, a formé un liquide plus riche en alcalis volatils, comme on devait s'y attendre; mais le principe neutre et aromatique s'y trouvait également contenu, sans que la proportion en parût augmentée.

Le composé odorant qui vient d'être signalé est sans doute un produit de sécrétion de quelque végétal ou algue microscopique (Oscillariées) qui se développe au sein de la terre mouillée.

SUR LA NATURE DES COMPOSÉS SULFURÉS CONTENUS DANS LE SOL;

PAR MM. BERTHELOT ET G. ANDRÉ.

Le soufre existe d'une façon constante dans la composition de la terre végétale, aussi bien que dans celle des végétaux; et cela à l'état de principes organiques spéciaux, dont la dose l'emporte souvent de beaucoup sur celles des sulfates également renfermés dans la terre.

C'est ce que nous avons mis en évidence par des travaux antérieurs, où nous avons dosé dans 1^{kg} d'une certaine terre [1] :

[1] *Annales de Chimie*, 6e série, t. XV, p. 124.

Soufre total	1,41
Soufre des sulfates	0,18

Le soufre organique dans cette terre était sept fois aussi considérable que le soufre minéral.

Ces doses, tant absolues que relatives, varient, comme on pouvait le prévoir, d'une terre à l'autre, en raison de la présence du sulfate de chaux.

Dans des essais récents, exécutés sur le sol même au sein duquel nous cultivions les plantes destinées aux dosages que nous avons signalés dans le Mémoire précédent, nous avons trouvé, pour 1^{kg} de terre sèche, renfermant $2^{gr},356$ d'azote, c'est-à-dire se rapprochant d'un terreau :

Soufre total	$0^{gr},372$
Soufre des sulfates	$0^{gr},169$

Le rapport entre le soufre organique et le soufre minéral est ici voisin de l'unité.

Les composés organiques sulfurés que la terre renferme sont fort stables, et le soufre ne saurait y être dosé, à moins d'une destruction totale. Nous avons déjà montré que l'action, même prolongée, de l'acide azotique bouillant est impuissante à le changer entièrement en acide sulfurique. Le chlore, même avec le concours des alcalis, n'est pas plus efficace. Pour nous en assurer, nous avons délayé la terre dans une solution aqueuse de potasse au dixième, en employant 5 à 6 parties de potasse pour 1 partie de terre, et nous avons dirigé dans la masse un courant de chlore gazeux. Cet élément, agissant ainsi sur la terre précédente en présence de la potasse, a fourni, à froid, pour 1^{kg} :

Soufre des sulfates............. $0^{gr},178$

c'est-à-dire à peine au delà du poids (0,169) des sulfates préexistants.

Même en opérant à chaud, on a trouvé seulement :

Soufre des sulfates.............	$0^{gr},258$

un tiers du soufre total ayant résisté à l'oxydation dans ces conditions.

Les composés sulfurés dont il s'agit sont d'ailleurs solubles presque en totalité dans la potasse étendue et bouillante. Car on a obtenu ainsi :

Soufre dans la partie soluble.....	$0^{gr},357$
Soufre dans la partie insoluble...	$0^{gr},023$
	$0^{gr},380$

Ces dosages ont été faits en évaporant à sec et desséchant à 110° le produit de la réaction de la potasse, puis en le mélangeant avec cinq fois son poids d'azotate de potasse, et en projetant le mélange dans un creuset chauffé au rouge. On reprend par l'eau et l'on dose les sulfates, par les procédés ordinaires.

Le nombre 0,380, obtenu par cette dose, ne s'écarte pas sensiblement du chiffre 0,372 indiqué plus haut.

Remarquons encore que l'action de la potasse étendue, soit à froid, soit à chaud, paraît incapable de déoomposer entièrement le sulfate de chaux. En effet, si l'on délaye la terre dans une solution de potasse au dixième, et si on laisse digérer pendant vingt-quatre heures, la liqueur, filtrée après cette réaction, a fourni seulement

Soufre des sulfates, après potasse, à froid.......................	$0^{gr},114$
Soufre des sulfates, après potasse, à chaud......................	$0^{gr},139$

tandis que le soufre total des sulfates réels contenus dans cette même terre, tels qu'ils sont susceptibles d'être extraits par l'acide chlorhydrique étendu, s'élevait à $0^{gr},169$.

Un des points les plus intéressants, dans cette recherche, c'est la détermination des rapports entre le carbone organique, l'azote organique et le soufre organique, tant dans la terre que dans les végétaux.

Dans l'analyse de la terre qui fait l'objet de notre étude présente, nous avons trouvé, pour 1kg (sec) :

Soufre organique. 0,372 — 0,169 = 0gr,203.
Azote organique.. 2gr,356.

Le rapport pondéral de ces deux éléments est celui de 1 : 12 environ ; soit 8,7 centièmes.

C'est l'une des terres les plus pauvres en soufre organique que nous ayons observées. Dans une autre terre, en effet, nous avons trouvé, pour 1kg sec :

Soufre total........................ 1gr,17
Soufre organique................. 0gr,61

Le soufre organique formait ici la moitié du soufre total.

Nous avons signalé plus haut une terre bien plus pauvre en sulfates (0gr,18), et plus riche en soufre organique (1gr,23).

Pour achever de caractériser la terre ci-dessus (soufre organique : 0gr,61), nous dirons qu'elle renfermait

Azote............................ 1gr,67

Entre le soufre organique et l'azote le rapport pondéral est ici le suivant : 36, 5 centièmes (1).

Cette terre était quatre fois plus riche en soufre organique que la terre citée auparavant. Ajoutons, pour achever de la caractériser, qu'elle contenait par kilogramme :

Carbone organique................. 19gr,1

(1) Dans ces comparaisons, il s'agit de terres n'ayant pas reçu d'engrais depuis quelque temps et exemptes surtout d'engrais sulfatés

Ces chiffres ont de l'importance, si on les compare avec la composition des principes albuminoïdes et avec celle des matières animales, d'une façon plus générale.

En effet, les principes albuminoïdes renferment pour la plupart du soufre, en même temps que de l'azote. La proportion relative entre les poids de ces deux éléments, dans l'albumine et la fibrine, est de 10 à 11 centièmes du poids de l'azote.

Elle s'élève à 20 centièmes dans les matières cornées.

Dans l'ensemble des organismes animaux analysés autrefois en bloc par Bidder et Schmidt, le rapport pondéral entre le soufre et l'azote était de 7 centièmes.

Or le nombre relatif observé avec la première des terres citées plus haut (8,7 centièmes) serait du même ordre de grandeur; tandis que la seconde terre est relativement bien plus riche en soufre organique (36,5 centièmes).

Mais ce mode de comparaison ne donne pas une idée suffisante de la question. En effet, dans les terres végétales le rapport pondéral du carbone organique à l'azote est absolument différent de celui des principes albuminoïdes et des organismes animaux.

C'est ce qu'il est facile de comprendre, les débris végétaux, qui forment la masse principale de la matière organique du sol étant bien plus pauvres en azote que les débris animaux : il en résulte que le rapport pondéral de l'azote au carbone organique est beaucoup plus faible. Pour préciser, la dernière des terres précédentes renfermant $19^{gr},1$ de carbone pur, 1,69 d'azote, le rapport en poids de l'azote au carbone dans cette terre était 1:11,6; c'est-à-dire quatre fois aussi faible que dans les principes albuminoïdes. Si l'on oppose à ce rapport celui du soufre à l'azote, on remarquera que dans la terre où le rapport pondéral du soufre à l'azote est représenté par 8,6 centièmes, le soufre pourrait, à la rigueur, être contenu tout entier sous forme de principes albuminoïdes, ou de leurs dérivés immédiats ; tandis que,

dans une terre où le rapport du soufre organique à l'azote monte à 36,5 centièmes, il s'agit évidemment de principes organiques sulfurés d'un caractère tout différent. Ce sont là des données d'une grande importance, aussi bien pour les théories de Physiologie végétale que pour les pratiques d'Agriculture.

SUR LA PRÉSENCE ET SUR LE ROLE DU SOUFRE DANS LES VÉGÉTAUX;

PAR MM. BERTHELOT ET G. ANDRÉ.

Le soufre est un élément essentiel des végétaux. Non seulement il concourt à la formation de certaines essences caractéristiques, telles que les essences d'ail et de moutarde; mais il joue un rôle dans la constitution des principes albuminoïdes et dans celle de divers composés très répandus dans tous les végétaux, comme l'atteste la présence universelle du soufre à dose notable parmi leurs éléments. Il fait également partie du terreau et de la terre végétale, substances dérivées de la décomposition des végétaux eux-mêmes. Malgré cette diffusion du soufre au sein du règne organique, sa statique chimique dans la nutrition des êtres animés est encore très obscure, et l'on ne sait pas bien comment il s'y transforme et répartit. Il tire son origine du sulfate de chaux, dans le règne minéral, et des composés organiques sulfurés contenus dans la terre végétale : ce sont là les générateurs de principes fort divers, résultant des transformations du soufre dans les tissus des plantes vivantes. C'est cette étude que nous avons entreprise : elle est longue et difficile, et nous nous proposons seulement de faire connaître aujourd'hui les résultats obtenus pendant la campagne de culture de 1890.

Nos études ont porté sur les plantes suivantes : *Sinapis alba* et *nigra, Camelina sativa, Allium cepa, Lupinus albus*, *Urtica dioica*, *Tropeolum majus*, *Avena sativa;* plantes choisies dans des familles différentes et intéressantes, tant au point de vue de la marche générale de la végétation, de la physiologie des plantes et de la production spéciale des principes sulfurés, qu'à celui de la production agricole.

Nous avons suivi la végétation de ces espèces, pendant ses différences époques, depuis la graine et la germination, jusqu'à la floraison et à la fructification : en dosant le soufre sous ses trois formes de sulfates actuels et de composés sulfurés, ces derniers étant distingués dans certains cas en composés fixes et composés volatils. Nous avons poussé cette étude pour deux espèces, la *Sinapis alba* et la *Sinapis nigra*, jusqu'à l'analyse des parties principales de la plante, telles que racines, tiges, feuilles et inflorescences.

La marche de ces études a été la même que nous avons déjà suivie dans nos recherches précédentes sur la marche générale de la végétation chez les Amaranthes (¹).

Les procédés de dosage du soufre sont également ceux que nous avons décrits précédemment (²). Rappelons-les brièvement.

1° On dessèche la plante fraîchement tirée de terre, au bain-marie, dans un courant d'air sec, que l'on dirige à mesure sur une colonne de carbonate de soude anhydre, chauffée au rouge sombre (sans fusion), afin de retenir le *soufre des composés volatils*. On en complète ensuite l'oxydation au moyen de l'oxygène libre, et on dose les sulfates dans le contenu du tube.

2° D'autre part, sur un échantillon spécial, on dose le *soufre des sulfates*, en traitant l'échantillon par l'acide chlorhydrique dilué, filtrant et précipitant par le chlorure

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. V, p. 392.

(²) Même recueil, 6e série, t. XV, p. 121, et le présent volume, p. 305.

de baryum. Le sulfate de baryte ainsi obtenu est souvent un peu teinté par des matières humiques. On le fait bouillir pendant un instant avec de l'acide azotique pour le décolorer, avant de le calciner et de le peser.

L'action des acides, tels que l'acide chlorhydrique, est indispensable pour effectuer le dosage du soufre des sulfates. Ce dosage, au contraire, ne peut pas être exécuté avec certitude par l'action de la potasse, supposée capable de transformer le sulfate de chaux insoluble en sulfate de potasse soluble (*voir* p. 338). D'après nos essais, en employant la potasse dissoute, on est exposé à laisser dans les produits végétaux une portion des sulfates à l'état insoluble.

Quant au dosage des sulfates après incinération, il n'offre évidemment aucune relation certaine avec celui des sulfates préexistant dans la plante; une partie du soufre organique pouvant être oxydé au cours de l'opération, tandis qu'une partie du soufre des sulfates peut au contraire, dans certains cas, être réduit à l'état de sulfure, ou d'acide sulfureux.

Ce procédé ne fournit pas davantage le poids du soufre total, celui-ci étant perdu en grande partie, sous forme de composés volatils, pendant l'incinération. Un tel genre de dosage n'est donc susceptible que de donner lieu à des conclusions douteuses ou erronées.

3° Enfin le *soufre total* est dosé par la méthode déjà décrite : on introduit la plante sèche et pesée dans une nacelle, que l'on glisse à l'extrémité d'un long tube et on la distille dans un courant d'air, en dirigeant les vapeurs sur une colonne de carbonate de soude chauffée au rouge sombre. On peroxyde à la fin le résidu de la plante, ainsi que le carbonate de soude chargé de composés sulfurés, au moyen de l'oxygène pur, agissant au rouge sombre, de façon à amener tout le soufre à l'état de sulfate : on dose ensuite ce dernier.

Lorsqu'il n'y pas de composé sulfuré volatil, on peut se borner à mêler la plante sèche avec plusieurs fois son poids d'azotate de potasse et à projeter le mélange dans un creuset de porcelaine chauffé au rouge : les résultats concordent avec les précédents, comme nous l'avons vérifié.

En faisant agir la potasse étendue, à froid et mieux à chaud, par voie de digestion pendant vingt-quatre heures, sur la matière végétale; puis en filtrant, ajoutant à la liqueur un excès notable d'acide azotique et faisant bouillir, on change en sulfate la majeure partie du soufre organique, ainsi qu'il résulte des analyses que nous avons faites sur la *Sinapis nigra*. Toutefois ce procédé ne saurait être recommandé, parce qu'une portion du soufre organique subsiste souvent sous d'autres formes, comme nous l'avons observé sur les feuilles, en particulier; et aussi, parce qu'une fraction du soufre des sulfates demeure dans la matière insoluble dans la potasse.

Il nous a paru utile de faire connaître ces résultats, mais sans entrer dans plus de détails, en raison de leur caractère négatif. Les seules méthodes certaines pour doser le soufre organique sont celles que nous venons de définir.

Voici des tableaux d'expériences qui mettent en évidence nos résultats.

I. — *Sinapis alba.*

1. 100 graines sèches pèsent $0^{gr},53$; par conséquent, 1 graine séchée à 110° pèse : $0^{gr},0053$.

Elle renferme 4,03 centièmes de son poids d'azote.

Les analyses ont été faites sur un lot de 10 grammes de graines, et l'on a rapporté les chiffres obtenus à une seule graine, comme terme de comparaison. On a semé le 15 avril 1890.

Composition d'une graine.

Soufre total en poids.	Soufre total en centièmes.	Soufre des sulfates en poids.	Soufre des sulfates en centièmes	Soufre des composés organiques fixes, en centièmes.	Rapport : $\frac{\text{Soufre total} - \text{Soufre des sulfates}}{\text{Soufre total}} \times 100$
gr 0,0000204	0,385	gr 0,0000049	0,094	0,291	75,6

2. 12 mai. Jeune plante. En moyenne, 1 pied pèse, humide : $0^{gr},3480$; sec : $0^{gr},0486$.

On a opéré sur un lot de 300 pieds, pesant $104^{gr},40$ et on a divisé les résultats par le nombre de pieds. L'analyse a donné :

Composition d'un pied.

Soufre total en poids.	Soufre total en centièmes.	Soufre des sulfates en poids.	Soufre des sulfates en centièmes.	Soufre des composés volatils, en centièmes	Soufre des composés organiques fixes, en centièmes.	Rapport : $\frac{\text{S. total} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100$
gr 0,0004	0,996	gr 0,0003	0,651	0,056	0,209	34,6

D'après ces chiffres, la plante s'est enrichie en soufre, nécessairement emprunté au sol.

Le soufre des sulfates s'est accru à la fois comme dose absolue et comme dose relative; ce qui paraît indiquer qu'il a été entièrement tiré du sol et n'a pas eu le temps d'être réduit entièrement dans la plante.

Le soufre des composés organiques fixes s'est accru en poids absolu ; mais la proportion centésimale en est plus faible que dans la graine.

3. 27 mai, avant la floraison.

La plante avait pris un développement assez considérable, pour que l'on ait pu la séparer en ses portions fondamentales : racine, tige et feuilles. On a opéré sur un lot de 179 pieds simultanément et on a divisé par 179 les ré-

sultats pour les rapporter à un pied moyen. Voici les résultats :

	Pied humide.	Pied sec.	En cent. (sec).
Racines	0,1413	0,0293	11,37
Tiges	1,2089	0,1259	48,86
Feuilles	0,5061	0,1025	39,77
Plante totale	1,8563	0gr,2577	100,00

Voici maintenant les dosages de soufre :

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre des composés volatils,	Soufre des composés organiques fixes,	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	en centièmes.	$\frac{\text{S. total} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100.$
Racines	gr 0,0003	0,990	gr 0,00009	0,334	»	0,656	66,2
Tiges	0,0013	1,042	0,0012	0,998	0,044	nul	4,2
Feuilles	0,0009	0,902	0,0008	0,783	0,047	0,072	13,2
Plante totale	0gr,0025	0,97	0gr,00209	0,81	0,04	0,12	16,4

Le soufre augmente rapidement, et cet accroissement a lieu à la fois pour les diverses formes des composés sulfurés.

Le soufre des composés organiques ne forme que le sixième du soufre total. Toutefois, sa répartition donne lieu à une remarque très essentielle. En effet, contrairement à ce que l'on aurait pu supposer *a priori*, le rapport du soufre de sulfate au soufre organique est minimum dans les racines, maximum dans la tige, et il décroît dans les feuilles. Ceci semble indiquer que le soufre est absorbé par les racines en majeure partie, sous une forme autre que sous celle de sulfates. Il serait donc emprunté à ces composés organiques sulfurés, que la terre renferme en proportion notable, d'après nos analyses. Il s'oxyderait ensuite dans les tiges, qui joueraient le rôle d'organes oxydants, précisément comme nous l'avons observé dans la formation des azotates (ce Recueil, 6e série, t. VIII, p. 71,

77, 125). Puis les sulfates éprouveraient une réduction inverse, quoique partielle, dans les feuilles : résultat conforme à l'opinion qui envisage les feuilles comme des organes réducteurs.

Venons maintenant à la période de la floraison.

4. 7 juin. Début de la floraison. Résultats obtenus avec un lot de 64 plantes. On a divisé les chiffres observés par le nombre de pieds.

Les analyses ont été faites d'ailleurs sur une fraction connue de chaque échantillon, prélevée après dessiccation.

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes (sec.)
	gr	gr	
Racines	0,8078	0,2122	11,28
Tiges	6,5968	0,8081	42,98
Feuilles	3,9984	0,7057	37,54
Inflorescences	0,7765	0,1540	8,20
Plante totale	12gr,1785	1gr,8800	100,00

Voici les dosages du soufre :

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre des composés volatils, en centièmes.	Soufre des composés organiques fixes, en centièmes.	$\frac{\text{S. total} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100$
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.			
	gr		gr				
Racines	0,00058	0,276	0,00058	0,276	nul	nul	0,0
Tiges	0,0044	0,553	0,0042	0,521	nul	0,032	5,8
Feuilles	0,0053	0,760	0,00525	0,759	0,007	nul	0,1
Infloresc.	0,0018	1,200	0,0014	0,922	0,032	0,246	23,1
Plante totale	0gr,01208	0,604	0gr,01143	0,511	0,005	0,093	15,4

Le poids du soufre dans un pied de plante est 6 fois aussi considérable que dans la période précédente.

La proportion relative des sulfates aux autres composés sulfurés a peu varié.

Le soufre des composés volatils existe surtout dans les inflorescences, comme on pouvait s'y attendre.

Ce qui est le plus remarquable, c'est que les racines, les feuilles, et même la tige, ne contiennent pour ainsi dire plus de soufre organique, mais seulement des sulfates.

Le soufre organique, tant fixe que volatil, est surtout concentré dans les inflorescences; ce qui peut s'expliquer de deux manières :

Ou bien les racines, dans cette période, n'absorbent plus que des sulfates aux dépens du sol, les composés organiques qu'elles avaient pris d'abord ayant émigré vers les inflorescences;

Ou bien les principes pris au sol sont oxydés à mesure dans les racines et dans les tiges et ils y régénèrent des sulfates. Les inflorescences seules demeureraient le siège d'actions réductrices.

5. 24 juin. Fin de la floraison.

Les résultats de cette fois ont été obtenus avec 15 pieds.

Les chiffres ci-dessous représentent les moyennes pour 1 pied.

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes sec.
	gr	gr	
Racines..........	4,350	1,413	9,97
Tiges............	25,760	6,219	43,86
Feuilles..........	13,54	3,032	21,38
Inflorescences....	15,72	3,515	24,79
Plante totale..	59gr,37	14gr,179	100,00

Voici les dosages du soufre.

	Soufre total en poids.	Soufre total en centièmes.	Soufre des sulfates en poids.	Soufre des sulfates en centièmes.	Soufre des composés volatils, en centièmes.	Soufre des composés organiques fixes, en centièmes.	$\frac{\text{S. total}-\text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100$.
	gr		gr				
Racines..	0,0022	0,162	0,0015	0,107	nul	0,055	33,9
Tiges....	0,0343	0,552	0,0144	0,232	nul	0,320	57,9
Feuilles..	0,0245	0,810	0,0221	0,732	nul	0,078	9,6
Infloresc.	0,0234	0,667	0,0165	0,470	0,0012	0,197	29,5
Plante totale....	0gr,0844	0,595	0gr,0545	0,383	0,0002	0,212	35,6

Mêmes observations que ci-dessus pour le soufre total. Le soufre des composés fixes est minimum dans les racines et les feuilles; mais il a reparu dans les tiges en proportion considérable. Il demeure notable dans les inflorescences.

6. 15 juillet. Fructification. On opère sur 22 pieds. Les chiffres représentent la moyenne pour 1 pied.

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes, sec.
	gr	gr	
Racines	1,70	0,715	5,71
Tiges	13,04	4,309	34,44
Feuilles	2,61	0,878	7,02
Inflorescences	22,27	6,609	52,83
Plante totale	39gr,62	12gr,511	100,00

Voici les dosages du soufre :

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre des composés organiques fixes,	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	$\frac{\text{S. total.—S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100.$
	gr		gr			
Racines	0,0012	0,173	0,0007	0,099	0,074	42,8
Tiges	0,0118	0,274	0,0110	0,255	0,019	6,9
Feuilles	0,0090	1,026	0,0089	1,021	0,005	0,4
Infloresc.	0,0421	0,638	0,0326	0,495	0,143	22,4
Plante totale	0gr,0641	0,512	0gr,0532	0,425	0,087	17,0

Les composés organiques sulfurés commencent à s'accumuler dans la racine, se rapprochant ainsi de l'état initial. Ils sont faibles dans la tige, presque nuls dans les feuilles, notables dans les inflorescences.

D'après ces chiffres :

1° La plante s'enrichit sans cesse en soufre, jusqu'à la floraison; la proportion relative de cet élément étant d'ailleurs plus forte d'un tiers environ pendant la première période de la végétation.

2° Le soufre à l'état de composés organiques atteint un maximum pendant la floraison, puis il décroît. Les choses se passent comme si les sulfates empruntés au sol étaient réduits au début, puis régénérés, après la floraison, par suite d'une oxydation interne. Toutefois, ceci suppose que le soufre est emprunté entièrement au sol sous forme de sulfates ; tandis qu'une partie pourrait bien être empruntée directement aux composés organiques sulfurés, que le sol contient en abondance.

3° Ce qui vient à l'appui de la dernière opinion, c'est que le soufre organique se trouve en grande quantité dans les racines, sauf au début de la floraison. Vers la fin de la floraison, il abonde à la fois dans les racines et dans les tiges.

Dans l'*Urtica dioïca*, en juillet (*voir* plus loin), il n'y avait également que des sulfates dans la tige; tandis que les racines et les feuilles contenaient du soufre organique, à dose à peu près égale.

Dans la *Sinapis alba*, le soufre organique est resté faible dans les feuilles à partir de la floraison; mais au contraire très notable dans les inflorescences, pendant la fructification, aussi bien que pendant la floraison.

Le soufre contenu dans les composés volatils est toujours très faible et ne se manifeste que jusqu'à la floraison complète. Toutefois cette dose faible, constatée au moment de l'analyse, pourrait fort bien répondre à une élimination notable en totalité, attendu qu'elle se poursuit chaque jour, avec le cours du temps.

Ces résultats montrent la signification des Tableaux précédents; mais ils réclament de nouvelles études, avant qu'il soit permis de les généraliser.

II. — *Sinapis nigra.*

1. Graine.

1 graine pèse, en moyenne :

Humide	$0^{gr},00208$
Sèche	$0^{gr},00191$

Elle renferme :

	gr	En centièmes.
Azote	0,0000825	4,32
Soufre total	0,00000824	0,432
Soufre des sulfates	0,00000651	0,341
Soufre organique	0,00000173	0,091

Ce dernier forme les 21 centièmes du soufre total.

On sème le 16 juin 1891.

2. 6 juillet. On opère sur un lot de 50 pieds.

Un pied humide pèse	$1^{gr},986$ (moyenne)
Un pied sec pèse	$0^{gr},166$

Il renferme, en centièmes : 4,55 d'azote.

Voici le dosage du soufre :

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre des composés organiques	Rapport
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	$\frac{\text{S.total}-\text{S.sulfates}}{\text{S.total}}\times 100$
Pour 1 pied sec.	$0^{gr},0013$	0,780	$0^{gr},0010$	0,607	0,073	2,21

Le soufre organique forme environ le cinquième du soufre total, comme dans la graine.

3. 16 juillet.

La plante s'est développée rapidement. On a obtenu, pour le poids moyen d'un pied :

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes, sec.
	gr	gr	gr
Racines	0,41	0,103	13,10
Tiges	4,14	0,401	51,02
Feuilles	2,10	0,282	35,88
	$6^{gr},65$	$0^{gr},786$	100,00

Voici les dosages du soufre et de l'azote :

	Soufre total.		Soufre des sulfates.		Soufre organique,	$\frac{\text{S. total} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100$.	Azote	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.		en poids.	en centièmes.
	gr		gr				gr	
Racines..........	0,00028	0,272	0,00019	0,190	0,082	30,1	0,00106	1,03
Tiges............	0,00227	0,568	0,00155	0,388	0,180	31,7	0,0092	2,30
Feuilles.........	0,00360	1,278	0,00217	0,770	0,508	39,7	0,0144	5,19
Plante totale..	0gr,00615	0,788	0gr,00391	0,501	0,287	36,4	0gr,02466	3,23

Le soufre organique forme environ le tiers du soufre total. Il est à peu près le même dans les racines et dans la tige; maximum dans les feuilles, lesquelles jouent le rôle d'organes réducteurs. Ce sont d'ailleurs les feuilles qui renferment le maximum d'azote, c'est-à-dire de composés albuminoïdes, siège principal de l'activité organique.

3. 24 juillet. Commencement de la floraison.

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes, sec.
	gr	gr	gr
Racines..........	0,795	0,267	13,18
Tiges............	5,845	1,039	51,31
Feuilles..........	2,860	0,387	19,11
Fleurs...........	1,835	0,332	16,40
Plante totale..	11gr,335	2gr,025	100,00

	Soufre total.		Soufre des sulfates.		Soufre organique,		Azote	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	$\frac{\text{S. total} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100.$	en poids.	en centièmes.
	gr		gr				gr	
Racines..........	0,00033	0,126	0,00020	0,078	0,048	38,0	0,0018	0,68
Tiges............	0,00401	0,086	0,00286	0,276	0,110	28,5	0,0129	1,25
Feuilles.........	0,00522	1,408	0,00352	0,910	0,498	35,3	0,0159	4,11
Fleurs...........	0,00244	0,736	0,00113	0,341	0,395	53,6	0,0170	5,13
Plante totale..	0gr,01222	0,603	0gr,00771	0,380	0,223	36,9	0gr,0476	2,35

Le soufre organique représente à peu près la même dose relative que dans la période précédente; quoique son poids absolu se soit accru. Le maximum est dans les fleurs; le minimum dans la tige. L'azote est aussi maximum dans les fleurs. Mais, tandis que la dose relative du soufre organique est à peu près la même dans les racines et dans les feuilles, la dose de l'azote est six fois aussi considérable dans ces dernières : ce qui montre qu'il n'y a point corrélation entre l'azote et le soufre dans la *Sinapis nigra*, contrairement à ce que la composition de l'essence de moutarde (éther allylsulfocyanique) aurait pu faire supposer.

4. 13 août 1891.

Pleine fructification.

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes, sec.
	gr	gr	gr
Racines	0,63	0,268	9,89
Tiges	4,48	1,348	49,75
Feuilles	0,466	0,138	5,10
Fruits	9,580	0,955	35,26
Plante totale	9gr,116	2gr,709	100,00

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre organique,	$\frac{\text{S. total} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100.$	Azote	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.		en poids.	en centièmes.
	gr		gr				gr	
Racines...........	0,00028	0,106	0,00012	0,048	0,058	54,7	0,009	0,37
Tiges.............	0,00434	0,322	0,00293	0,218	0,104	32,3	0,0070	0,52
Feuilles..........	0,00182	1,326	0,00131	0,954	0,372	28,0	0,0044	3,18
Fruits............	0,00714	0,748	0,00439	0,460	0,288	38,5	0,020	2,10
Plante totale.....	0gr,01358	0,501	0gr,00875	0,322	0,179	35,7	0gr,0404	1,50

La répartition du soufre organique tend à devenir uniforme; quoique, par une anomalie singulière, il soit maximum relativement dans les racines. Les doses absolues les plus fortes sont dans les feuilles et dans les fruits.

Les autres plantes ont été étudiées d'une façon moins complète que les *Sinapis alba* et *nigra*. Cependant les résultats obtenus méritent attention.

III. — *Urtica dioïca.*

Nous avions choisi cette espèce au début de nos recherches, à cause du fait bien connu de son développement dans un sol riche en sulfate de chaux. Mais l'irrégularité et la petitesse des inflorescences n'ont pas permis d'en pousser plus loin l'étude.

Juillet 1889.

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes, sec.
	gr	gr	
Racines.........	81,5	19,35	41,04
Tiges...........	58,0	10,05	21,31
Feuilles.........	66,5	17,75	37,65
Plante totale.	206gr,0	47gr,15	100,0

Dosages du soufre.

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre des composés organiques fixes,	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	S. total.—S. sulfate / S. total
	gr		gr			
Racines.....	0,0195	0,1011	0,0173	0,0895	0,0116	11,4
Tiges.......	0,0286	0,285	0,0287	0,286	0,0	0
Feuilles.....	0,0781	0,440	0,0678	0,382	0,058	13,1
Plante totale.	0gr,1262	0,268	0gr,1138	0,241	0,017	10,0

Les sulfates prédominent. Mais ici encore la tige ne contient que du soufre complètement oxydé : la racine et surtout la tige renfermaient des composés organiques sulfurés.

Le rôle oxydant de la tige est de nouveau manifesté.

IV. — *Camelina sativa.*

1. 100 graines sèches pèsent $0^{gr},074$. Dosage de l'azote : 3,58 centièmes.

	Soufre total		S. des sulfates		S. organique fixe,	$\frac{\text{S. total.} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100$
1 graine.	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	
$0^{gr},00074$	$0^{gr},00000167$	0,226	$0^{gr},00000054$	0,73	0,153	67,7

Cette graine est très riche en soufre organique. On l'a semée à la fin d'avril 1890.

---

2. 28 mai 1890. Hauteur : 15^{cm}. — On a opéré sur 70 pieds. Moyenne pour 1 pied.

1 pied		Soufre total		S. de sulfate		S. volatil	S. organique des composés fixes,	$\frac{\text{S. total.} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100$.
humide.	sec.	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	en centièmes.	
$0^{gr},5943$	$0^{gr},0985$	$0^{gr},0007$	0,797	$0^{gr},0003$	0,330	0,089	0,378	58,5
3. 10 juin : on a opéré sur 32 pieds, avant la floraison. Moyenne pour 1 pied.								
$3^{gr},9843$	$0^{gr},5745$	$0^{gr},0022$	0,395	$0^{gr},0020$	0,351	0,016	0,028	11,2
4. 21 juin, pleine floraison : 10 pieds. Moyenne.								
$10^{gr},97$	$2^{gr},170$	$0^{gr},0064$	0,296	$0^{gr},0043$	0,201	0,008	0,087	32,0
5. 5 juillet, fin de la floraison : 12 pieds. Moyenne.								
$49^{gr},33$	$8^{gr},904$	$0^{gr},0154$	0,174	$0^{gr},0138$	0,156	»	0,018	10,4
6. 28 juillet, fructification : 12 pieds. Moyenne.								
$54^{gr},58$	$25^{gr},417$	$0^{gr},0443$	0,174	$0^{gr},0366$	0,144	»	0,030	17,4

Le soufre organique décroît d'abord rapidement comme dose relative, tout en croissant en poids absolu pendant toute la durée de la végétation.

Il y a un maximum de soufre organique au moment de la floraison; puis un minimum relatif; le soufre organique se relevant vers l'époque de la fructification, conformément à ce que la composition de la graine permettait de prévoir.

V. — *Allium cepa.* On a semé le 8 avril 1890.

Époque.	Nombre de pieds ou de graines.	Poids d'un individu		Azote en centièmes.	Soufre total		S. des sulfates		S. volatil, en centièmes.	S. organ. fixe, en centièmes.	$\frac{\text{S total}-\text{S sulfates}}{\text{S total}} \times 100.$
		humide.	sec.		en poids.	en centièmes.	en poids	en centièmes.			
	100	gr »	gr 0,339	2,3	gr 0,00000035	0,1034	gr 0,000000347	0,089	»	0,014	13,9
1. 21 mai.	55	0,989	0,0926	»	0,0008	0,093	0,0004	0,046	»	0,047	51,0
2. 16 juin.	20	6,805	0,5893	»	0,0037	0,630	0,0033	0,570	0,014	0,05	9,8
3. 18 juill.	10	24,90	2,278	»	0,0040	0,179	0,0031	0,139	»	0,040	22,5
4. 22 août.	6	58,5	5,85	1,00	0,0093	0,159	0,0087	0,150	»	0,009	5,9
5. 23 sept.	7	63,28	7,00	1,22	0,0138	0,198	0,0136	0,195	»	0,003	1,8

Le soufre organique croît en poids absolu; son poids relatif est maximum au commencement. Puis il diminue, pour remonter ensuite; enfin il s'abaisse définitivement, jusqu'à devenir presque nul. Mais une portion a été perdue pendant la fin de la végétation, surtout sous la forme d'essences sulfurées volatiles, incessamment émises dans l'atmosphère.

VI. — *Tropæolum majus.*

Cette plante, de même que la précédente, émet une essence sulfurée volatile. On a semé fin d'avril 1890.

Nombre de pieds ou graines.	Poids d'un individu		Azote en centièmes.	Soufre total		S des sulfates		S volatil, en centièmes.	S organique fixe, en centièmes.	$\frac{\text{S total} - \text{S sulfates}}{\text{S total}} \times 100$.
	humide.	sec.		en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.			
1. Fin avril (graines).										
100	»	0gr,130	1,61	0gr,000521	0,402	0gr,000223	0,172	»	0,330	57,1
2. 28 mai. Hauteur, 20cm. Pas de fleurs.										
26	3gr,196	0gr,433	»	0gr,0052	1,207	0gr,0029	0,672	0,140	0,395	44,3
3. 12 juin. Avant floraison.										
10	19gr,86	2gr,572	»	0gr,0153	0,599	0gr,0140	0,547	0,045	0,007	8,7
4. 26 juin. Début de la floraison.										
8	60gr,625	7gr,159	»	»	»	0gr,0372	0,520	»	»	»
5. 28 juillet. Floraison complète.										
10	200gr	22gr,52	»	0gr,0938	0,417	0gr,0853	0,379	»	0,038	9,0
6. 21 août. Fructification.										
5	244gr,6	25gr,585	1,08	0gr,1136	0,454	0gr,1128	0,441	»	0,013	2,9

Dans cette plante, la proportion relative du soufre organique va sans cesse en diminuant, de façon qu'elle ne contienne plus guère que des sulfates au moment de la fructification. Mais ce phénomène, de même que dans le cas de l'*Allium cepa,* paraît corrélatif avec l'élimination des essences sulfurées volatiles.

VII. — *Lupinus albus*.

On a semé le 1er mai 1890.

Nombre de pieds ou graines.	Poids d'un individu		Azote en centièmes.	Soufre total		S. des sulfates		S organique fixe, en centièmes.	$\frac{\text{S total} - \text{S sulfates}}{\text{S total}} \times 100$.
	humide.	sec.		en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.		
1. 1er mai 1890 (graines).									
100	»	0gr,439	5,14	0gr,153	0,00067	0gr,00063	0,143	0,010	6,7
2. 21 mai. Hauteur, 15cm.									
29	2gr,91	0gr,438	»	0gr,0023	0,531	0gr,0013	0,313	0,218	41,1
3. 16 juin. Hauteur, 40cm.									
20	14gr,67	2gr,227	»	0gr,0056	0,252	0gr,0042	0,189	0,063	24,9
4. 26 juin. Début de la floraison.									
10	38gr,50	6gr,294	»	»	»	0gr,0205	0,327	»	»
5. 28 juillet. Commencement de la fructification.									
12	10gr,920	20gr,704	1,07	0gr,0344	0,1665	0gr,0218	0,151	0,0155	9,5
6. 21 août. Fructification.									
5	311gr,80	53gr,94	0,75	0gr,0860	0,1596	0gr,0852	0,158	0,0016	1,0
7. 23 septembre. Jaunit. Commencement de dessiccation.									
6	472gr,50	101gr,35	0,80	0gr,1749	0,1726	0gr,1601	0,158	0,0146	8,4

Le soufre organique croît d'abord en valeur relative, aux débuts de la végétation; puis il diminue pendant la floraison et la fructification.

Les sulfates croissent sans cesse en valeur absolue.

VIII. — *Avena sativa.*

On a planté fin de mars 1890.

On sait que la graine renferme une essence ou huile sulfurée spéciale.

Nombre de pieds ou graines.	Poids d'un individu		Azote en centièmes.	Soufre total		S. sulfates		S. organique fixe, en centièmes.	$\frac{\text{S total.} - \text{S sulfates}}{\text{S total}} \times 100.$
	humide.	sec.		en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.		
				1. Fin de mars.					
100	»	$0^{gr},0261$	1,42	$0^{gr},000013$	0,049	$0^{gr},00000073$	0,000300	0,000287	99,4
				2. 20 mai. Épis non apparents.					
40	$3^{gr},30$	$0^{gr},618$	»	$0^{gr},0028$	0,463	$0^{gr},0015$	0,242	0,221	47,7
				3. 19 juin. Hauteur : 80^{cm} à 90^{cm}. Avant les épis.					
12	$9^{gr},817$	$2^{gr},291$	»	$0^{gr},0041$	0,180	$0^{gr},0040$	0,1774	0,0026	1,4
				4. 3 juillet. Commencement de maturation.					
20	$13^{gr},150$	$3^{gr},421$	»	$0^{gr},0030$	0,090	$0^{gr},0028$	0,083	0,007	8,4
				5. 28 juillet. Maturité.					
30	$7^{gr},83$	$3^{gr},691$	0,490	$0^{gr},0036$	0,0982	$0^{gr},0035$	0,0966	0,0016	1,4

Le soufre organique passe par des phases analogues aux plantes précédentes, surtout de celles qui émettent des principes sulfurés.

Les sulfates subsistent presque seuls à la fin dans la plante totale; le soufre organique se concentrant dans la graine.

Résumons brièvement les résultats obtenus avec les plantes autres que les *Sinapis alba* et *nigra* :

1° La répartition du soufre dans la graine, sous les deux formes organique et minérale, est très variable avec les espèces. Ainsi, dans l'*Avena sativa*, presque tout le soufre est à l'état organique, sauf une trace de sulfate; tandis que, dans le Lupin blanc, il n'y a que 6,7 centièmes de soufre organique sur le soufre total.

5° L'existence d'un maximum de soufre organique au moment de la floraison, observée dans la *Sinapis alba* (35,6 centièmes, puis 17 à la fin),

a été constatée également dans la *Camelina sativa* (32 centièmes, puis 17 à la fin);

Dans le *Tropæolum majus* (9 centièmes, puis 2,9 à la fin);

Dans l'*Allium cepa* (22,5 centièmes, puis 1,8 à la fin);

Dans l'*Avena sativa* (8,3 centièmes, puis 1,4 à la fin);

Dans le *Lupinus albus* (9,5 centièmes, puis 1,0 à la fin).

Ce phénomène paraît donc offrir une certaine généralité : l'appauvrissement final de la plante en soufre organique paraissant dû à la fois à l'élimination d'une partie de celui-ci sous forme de composés volatils (*Allium cepa, Tropæolum*) et à la réoxydation accomplie pendant la période de fructification.

Enfin dans certains cas, comme celui de l'*Avena sativa*, le soufre organique se concentre dans la graine.

Ces faits montrent quels rôles importants et variés le soufre joue dans les végétaux; et ils ouvrent à cet égard une nouvelle voie de recherches aux physiologistes.

RECHERCHES SUR LES SUBSTANCES HUMIQUES;

PAR MM. BERTHELOT ET G. ANDRÉ.

La terre végétale est constituée par l'association de divers composés minéraux, tels que silicates, sulfates, sels d'alumine, de potasse et de soude, carbonates de chaux et de magnésie, traces d'azotates, de chlorures, de phosphates, etc., avec certains composés organiques bruns, appartenant à la famille des corps humiques, et qui jouent un rôle essentiel dans la fertilité du sol et dans la végétation. Toutefois ce rôle a été jusqu'ici plutôt constaté par l'observation des praticiens que défini et analysé par l'expérimentation des savants : c'est une des grandes inconnues de l'agriculture.

Non seulement ces composés, ou plutôt les produits de leur transformation, ont une part essentielle dans la nutrition des plantes et spécialement dans la circulation des produits azotés ; mais ils concourent, dans une certaine mesure, à l'aptitude du sol à retenir certains sels minéraux et à les conserver en réserve, malgré l'action dissolvante de l'eau qui traverse les terrains : aptitude résumée par le mot mal défini de *pouvoir absorbant* [1].

Quel que soit l'intérêt agricole que présentent les matières humiques, les chimistes paraissent avoir été rebutés par leur fixité, leur insolubilité, leur nature incristallisable. Il n'est guère possible, en l'état présent de nos connaissances, de les représenter par ces formules de constitution, qui préoccupent tant de savants livrés à la Chimie organique. Ce-

---

(1) Ce pouvoir dépend aussi des silicates basiques, étudiés surtout par M. van Bemmelen, dans des travaux très bien faits, publiés de 1877 à 1888 dans les *Landw. Versuch. Stationen* (t. XXI, p. 135; t. XXIII, p. 265; t. XXXV, p. 69).

pendant, au point de vue général de la végétation et de la Mécanique chimique, leur étude présente des problèmes non moins remarquables, en raison des phénomènes d'hydratation et de déshydratation, de condensation moléculaire, et de transformations multiples des corps colloïdaux qui s'y rencontrent. On aperçoit même dans ces transformations, ainsi qu'il sera dit ultérieurement, quelques-uns des mécanismes physiologiques, en vertu desquels peut se produire l'emmagasinement des énergies extérieures qui préside à la vie végétale.

Telles sont les raisons qui nous ont engagés à entreprendre l'étude méthodique des substances humiques, dérivées des hydrates de carbone. Nous avons examiné d'abord celles qui sont contenues dans la terre végétale; mais elles sont complexes, azotées, d'origine incertaine : c'est pourquoi, avant d'en pousser plus loin l'examen, il nous a paru opportun de nous attacher d'abord à des matières humiques formées artificiellement, par des procédés connus, au moyen de principes bien définis, et renfermant seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

Nous parlerons seulement aujourd'hui de la matière obtenue au moyen du sucre de canne et désignée jusqu'ici sous les noms d'*ulmine* et d'*acide ulmique*. Elle a été étudiée par divers auteurs; mais la formation des sels de potasse insolubles qu'elle concourt à former paraît avoir été méconnue, ou mal interprétée dans certains cas : ces sels et parfois les acides correspondants étant pris par erreur dans les analyses pour des principes neutres, exempts d'alcali, qui auraient été séparés par la potasse de certains autres principes acides, solubles dans cet alcali. Les phénomènes que nous avons observés nous semblent susceptibles d'une interprétation toute différente et que nous croyons utile de présenter d'abord pour plus de clarté.

Le composé brun et à peu près insoluble, formé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sucre, et desséché vers

120°, doit être regardé comme un anhydride condensé (ou un mélange de plusieurs anhydrides), dérivé de certains acides qui résultent de la métamorphose du sucre.

Sous l'influence des alcalis étendus, cet anhydride se gonfle à la façon des colloïdes, et il s'établit un équilibre, donnant lieu à la fois à une faible quantité de sels basiques solubles, — dont certains même dérivent d'acides plus hydratés que le corps primitif, — et à des sels insolubles, qui forment le produit principal. L'insolubilité de ces derniers est telle qu'ils peuvent enlever à l'eau la potasse ou la soude qu'elle renferme, presque en totalité.

Il existe au moins deux séries de sels de cette espèce : les uns, formés dans les liqueurs alcalines concentrées, contiennent une dose équivalente d'alcali sensiblement triple de la dose renfermée dans les sels qui résistent aux lavages et demeurent définitivement.

Ces derniers sels insolubles sont décomposés complètement par l'acide chlorhydrique étendu en excès, qui leur enlève à peu près la totalité de leur alcali en laissant l'anhydride non dissous. Cependant, si l'on met l'anhydride brun initial, en grand excès, en présence d'une solution de chlorure de potassium, il décompose en sens inverse une trace de ce sel, en déplaçant de l'acide chlorhydrique, qui rend les liqueurs acides.

La soude, la baryte, la chaux se comportent, à cet égard, comme la potasse.

Quant à l'ammoniaque, elle forme des sels amidés, conformément à son action connue sur les anhydrides d'acides polybasiques.

Entrons maintenant dans le détail des faits.

I. — *Acide humique et son anhydride.*

1. 1500gr de sucre de canne, dissous dans l'eau et portés à l'ébullition pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique pur et concentré, ont fourni, après lavages

prolongés à l'eau bouillante, 239gr de matière. C'était une substance brune, presque noire, amorphe et insoluble.

Analyses. — Cette substance, séchée fortement à 110°, renfermait, d'après analyse, en centièmes :

C	66,41
H	4,57
O	29,02

Il n'y avait pas de cendres appréciables et la matière ne retenait pas de chlore.

Une préparation différente, exécutée en faisant bouillir l'amidon avec l'acide chlorhydrique concentré (préparation de l'acide lévulique), a fourni :

C	65,7
H	5,0
O	29,3

Mais nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce dérivé de l'amidon.

Dans une autre préparation, faite avec le sucre, et séchée avec ménagement à 100° seulement, on a obtenu :

			Moyenne.
C	63,92	63,90	63,91
H	4,64	4,52	4,58
O	31,44	31,58	31,51

C'est la même substance que plus haut, à un degré moindre de déshydratation.

Cette dernière matière absorbe un peu d'eau, lorsqu'on l'expose à l'air, pendant un temps même assez court. Nous avons trouvé pour 1gr,8327 de matière : 0gr,0263 eau; c'est-à-dire 1,4 centièmes; ce qui abaisse le carbone à 63,0 et porte l'hydrogène à 4,7.

Du reste, la composition de ces produits n'est pas fixe, parce que le degré de déshydratation du composé varie à la fois avec l'intensité de l'action de l'acide chlorhydrique et avec les conditions de la dessiccation.

Les chiffres obtenus plus haut, après une forte dessiccation à 110°, d'une première préparation, conduiraient à la formule $C^{18}H^{14}O^{6}$, laquelle exige :

C	66,3
H	4,3
O	29,4

Les chiffres obtenus dans la dernière préparation, après dessiccation ménagée à 100°, répondent à la même formule, augmentée d'une certaine dose d'eau, un peu inférieure à 1 molécule.

La différence entre ces deux préparations ne dépend pas seulement de la température de dessiccation, mais aussi de l'action initiale et déshydratante plus ou moins énergique de l'acide chlorhydrique.

Quoi qu'il en soit, la formule d'un hydrate $C^{18}H^{16}O^{7}$ exigerait :

C	62,8
H	4,7
O	32,5

C'est en effet de cette dernière formule que se rapproche la composition de l'acide brun, tel qu'on peut l'isoler ensuite en le séparant de ses sels alcalins à froid, par l'action d'un excès d'acide chlorhydrique et au moment même de la séparation, en le desséchant le plus rapidement et à la plus basse température possible, puis en le laissant exposé à l'air pendant quelque temps, comme il a été dit plus haut. Il perd toujours quelque peu d'eau basique pendant les dessiccations. C'est ainsi qu'on a obtenu, dans des essais très ménagés, et à la suite de préparations différentes, des corps renfermant :

C	63,4 et 63,2
H	4,5

En réalité, on a toujours affaire, lors de telles prépara-

tions, à un mélange d'anhydride et d'hydrate, partiellement dissocié.

Dans les conditions de dessiccation (à 100°) définies ci-dessus (p. 367), il se rapprochait d'un système formé de 2 molécules d'hydrate et de 1 molécule d'anhydride, système qui renfermerait :

C	63,91
H	4,54
O	31,55

Mais il reprend à la longue, au contact de l'atmosphère, presque toute l'eau manquante.

L'équivalent de ce corps est déterminé, comme il va être dit, par l'analyse de ses sels. Or cette analyse donne des rapports très voisins de 1 atome de potassium pour 18 atomes de carbone, c'est-à-dire concordant avec la formule présentée plus haut. Mais on pourrait aussi représenter les analyses, sans trop forcer les nombres, en admettant 20 atomes de carbone dans l'acide humique.

Dans le premier cas, 1 molécule d'acide humique pourrait dériver directement de la condensation de 3 molécules de glucose, avec formation d'une ou plusieurs molécules d'un corps complémentaire plus oxydé, mais dont le carbone demeurerait multiple de 6, tel que C^{6n}, ou bien encore $6C^n$, $3C^{2n}$, $2C^{3n}$, etc.

Au contraire, dans le second cas, il conviendrait d'admettre l'élimination d'un composé carboné et plus oxygéné, renfermant un nombre d'atomes de carbone différent, tel que l'acide formique CH^2O^2, ou tout autre. Nous réservons cette question, au point de vue de la théorie générale. Mais, en attendant, nous adopterons provisoirement la formule $C^{18}H^{14}O^6$, pour la commodité de notre exposition.

Des composés analogues ont été préparés ([1]), comme nous

([1]) Cf. *Handbuch der Chemie*, von L. Gmelin, 4e édition, t. VII, p. 1858; 1866.

l'avons dit plus haut, par divers observateurs autorisés, tels que Boullay, Malaguti, Fausto Sestini, etc. Les uns paraissent avoir regardé comme un composé spécial (*humine*) les sels de potasse insolubles, et les sels amidés d'ammoniaque, également insolubles, dont nous allons parler et dont ils auraient méconnu l'existence. D'autres auteurs ont attribué le nom d'*humine* à l'acide brun séparé de ses sels, au moyen de l'acide chlorhydrique ou sulfurique; acide brun qu'ils ont regardé à tort comme un corps neutre.

Mulder avait obtenu des corps beaucoup plus voisins des nôtres, sauf les différences notables résultant de ces deux circonstances :

1° Qu'il les desséchait à 165° et même à 195°, température qui détermine des éliminations et des condensations nouvelles, sinon même des séparations de produits pyrogénés gazeux ou volatils;

2° Qu'il croyait séparer l'ulmine, d'un acide ulmique admis par lui, au moyen de l'ammoniaque, tandis que cette base exerce une action beaucoup plus profonde, et forme, en réalité, des sels amidés: les uns basiques et solubles, les autres insolubles. La formation de ces sels amidés, que nous avons constatée (p. 399), est conforme à l'action générale de l'ammoniaque sur les anhydrides.

En résumé, la méconnaissance des caractères généraux des anhydrides et des acides amidés, mal définis à l'époque déjà lointaine de ces premiers essais, a jeté une grande confusion dans l'interprétation et même dans l'observation des résultats. Nous allons exposer les nôtres, sans les altérer par aucune interprétation systématique.

Pour définir les propriétés et la fonction réelle de l'acide humique sur cet acide, nous avons étudié l'action de l'eau,

L'action de l'oxygène,

L'action des alcalis proprement dits : potasse, soude, baryte, chaux,

Enfin l'action de l'ammoniaque.

II. — *Action de l'eau.*

L'anhydride humique pur s'hydrate peu à peu et lentement, avec dégagement de chaleur, sous l'influence de l'eau (*voir* p. 410) et il tend à se changer dans un hydrate en partie dissocié, mais qui ne peut être obtenu avec certitude qu'après avoir traversé une combinaison alcaline.

Cet hydrate, en effet, est régénéré aussitôt lorsqu'on traite l'anhydride par un alcali, puis qu'on en sépare à froid l'alcali au moyen d'un acide énergique, tel que l'acide chlorhydrique ou sulfurique.

Mais l'hydrate complet, avec sa composition normale, n'a qu'une existence temporaire (*voir* p. 368). Abandonné à lui-même, dans un air sec, il ne tarde pas à se dissocier de nouveau et à revenir vers un certain terme d'équilibre stable, mélange d'anhydride et d'hydrate, qui a été défini plus haut par l'analyse (p. 367).

Une dessiccation prolongée, vers 110° ou 120°, change ce mélange en anhydride normal, comme le montrent également les analyses présentées plus haut (p. 367).

Quoi qu'il en soit, l'anhydride pur et l'hydrate dissocié se comportent à peu près de même à froid, en présence de l'eau ; sans doute parce que l'anhydride commence par fixer une certaine quantité d'eau.

Le corps en poudre (2^{gr} par exemple), étant délayé dans 5 fois son poids d'eau (10^{gr}) produit d'abord une masse fluide ; puis elle s'épaissit : le composé se gonfle peu à peu et finit par acquérir une consistance gélatineuse. Il se comporte donc comme un colloïde.

En présence de l'eau acidulée par l'acide sulfurique

(au $\frac{1}{3}$), au contraire, le composé ne se gonfle guère, et la liqueur demeure fluide.

Mais revenons à la matière traitée simplement par 5 fois son poids d'eau pure.

Si l'on ajoute alors au système une quantité d'eau égale à la première (10gr), au bout d'une heure de contact, on peut jeter le système sur un filtre : il s'en écoule peu à peu un liquide brunâtre, dont le volume a été trouvé à peu près égal à celui de l'eau ajoutée en dernier lieu. Ce liquide présente une légère réaction acide; mais il ne renferme pas en réalité un acide complètement exempt d'alcali.

En effet, lorsque nous avons cherché à déterminer la solubilité dans l'eau pure de l'acide humique, nous n'avons pas réussi à y parvenir, parce que la matière initiale retenait constamment des traces d'un sel de potasse acide et peu soluble, mais qui se dissolvait dans l'eau de préférence.

Donnons quelques détails à cet égard, afin de mieux définir les propriétés de l'acide humique. Cet acide, séparé de son sel de potasse par l'acide chlorhydrique en excès, a été lavé pendant longtemps et avec des masses d'eau considérables, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'offrît plus aucune réaction acide ou alcaline appréciable et ne donnât lieu à aucun précipité immédiat avec le nitrate d'argent.

Il convient de ne pas attendre au delà de quelques minutes pour observer ce dernier précipité; autrement, on obtiendrait toujours quelque chose, le nitrate d'argent étant réduit à la longue, en formant un dépôt qui renferme à la fois de l'argent métallique et un composé organique.

Ce terme une fois atteint, c'est-à-dire la liqueur ne donnant aucun trouble immédiat avec le nitrate d'argent, on a continué à laver à froid l'acide brun avec de l'eau distillée, ajoutée en plusieurs fois et par lixiviation, c'est-à-dire en laissant chaque fois la masse s'égoutter et recueillant la liqueur filtrée. Puis on a évaporé cette liqueur au bain-

marie : ce qui a laissé, dans un essai fait avec 500^{cc} d'eau, $0^{gr},1495$ de matière noire, séchée à 110°. Mais cette matière laissait encore des cendres.

On a continué les lavages, toujours à froid. 1300^{cc} d'eau recueillis consécutivement ont laissé après évaporation : quelques centigrammes de résidu fixe à 110°.

Cette matière, une fois séchée à 110°, était devenue très peu soluble dans l'eau, à laquelle elle communiquait cependant une coloration brune assez intense. On l'a brûlée dans une nacelle par l'oxygène libre, en tenant compte du carbone contenu dans l'acide carbonique des cendres.

On a obtenu ainsi, pour 100 parties de matière combustible :

C	63,7	100
H	4,4	
O	31,9	

Mais cette matière était associée avec un poids notable de matière minérale; car elle a fourni, pour 100 parties de combustible :

Cendres 9,74

Ces cendres ne contenaient pas de chlorure.

La composition de la matière que nous venons d'étudier est sensiblement celle du sel monopotassique (presque insoluble) dont il sera question plus loin (p. 381). D'où il résulte que la substance soluble dans l'eau, obtenue par le lavage final, ne serait autre que ce sel; une petite quantité ayant été retenue obstinément par l'acide humique, malgré les traitements chlorhydriques et les lavages. Cette quantité peut paraître négligeable par rapport à la masse insoluble primitive, attendu qu'elle ne fournit qu'un poids de cendres presque insensible pour cette masse totale. Mais elle devient sensible pendant les lavages, parce qu'elle se dissout de préférence.

En raison de cette circonstance, la solubilité propre dans l'eau de l'acide humique absolument pur demeure incertaine; mais elle doit être ou nulle, ou excessivement faible.

III. — *Action de l'oxygène.*

Nous avons étudié l'action de l'oxygène sur l'acide humique, tant sur l'acide pur, qu'en présence des alcalis.

Avec l'acide pur, l'action à froid est insensible ou douteuse, même au bout d'un temps considérable, dans l'obscurité; la composition de ce corps demeurant la même. La lumière détermine une oxydation très lente, qui sera étudiée ailleurs. Mais, en présence des alcalis, il y a absorption rapide d'oxygène, surtout au début; quoique cette absorption s'effectue en dose moindre que nous ne l'avions supposé d'abord.

Deux expériences suivies ont été exécutées, en opérant sur le mercure.

Première expérience. Action de courte duree (2 *jours*).

Acide humique...	5^{gr}		
Eau..............	29^{gr}		
Potasse..........	5^{cc}	Renfermant.	$2^{gr},16$ K^2O

On a introduit dans l'éprouvette, le 17 octobre 1890:

Oxygène initial................. $62^{cc},7$;

$t = 15°$; $h = 0^m,747$;

Gaz saturé de vapeur d'eau.

Après quarante-huit heures, le 19 octobre 1890, il subsistait :

Oxygène final.................. $22^{cc},1$;

$t = 15°$; $h = 0^m,747$;

Gaz humide.

D'après ces chiffres, le volume brut du gaz absorbé s'é-

levait à $40^{cc},6$, dans les conditions de température, pression et humidité, définies ci-dessus.

Cela fait environ 1 centième, en poids, d'oxygène absorbé en quarante-huit heures : soit un peu plus d'un tiers d'atome d'oxygène pour une molécule d'acide humique $C^{18}H^{16}O^{7}$, d'après les rapports

$$3\,C^{18}H^{16}O^{7} + O.$$

Dans ces conditions, un cinquième sensiblement ($0^{gr},967$) de la matière humique était devenue soluble dans l'eau à l'état de sel potassique : d'après un dosage opéré après précipitation de la liqueur filtrée par l'acide sulfurique et lavage en dessiccation à 100° du précipité.

Deuxième expérience. Action prolongée (1 mois).

Du 26 septembre au 26 octobre 1890.

Acide humique...	10^{gr}		
Eau	78^{cc}		
Potasse..........	5^{cc}	Renfermant.	$2^{gr},16$ K^2O.

Oxygène initial.................... 94^{cc}

$t = 21°$; $h = 0^{m},763$;

Gaz humide.

La matière se gonfle sous l'influence de l'eau et de l'alcali, de façon à emprisonner complètement le liquide.

Le 6 octobre, presque tout l'oxygène étant absorbé, on ajoute :

Oxygène.......................... 50^{cc}

$t = 18°$; $h = 0^{m},757$;

Gaz humide.

Le 15 octobre, nouvelle addition :

Oxygène.......................... 95^{cc}

$t = 15°$; $h = 0^{m},750$;

Gaz humide.

Dans le cours de ces additions successives d'oxygène, l'absorption de l'oxygène, rapide au début, s'est ralentie ensuite; mais à aucun moment elle n'a eu lieu régulièrement, en raison de la viscosité extrême du liquide, qui empêchait le renouvellement des surfaces. Chaque fois, l'absorption exigeait une agitation violente et prolongée et elle cessait presque entièrement dans l'intervalle. Pendant la dernière semaine, elle était presque entièrement arrêtée, même avec le concours de l'agitation. Si celle-ci avait pu être continue, il est probable que la limite aurait été atteinte dans un temps plus court, et poussée plus avant.

Le poids total de l'oxygène absorbé dans ces conditions, tout calcul fait, s'élevait à $0^{gr},195$; soit 2 centièmes, c'est-à-dire sensiblement

$$3C^{18}H^{16}O^{7} + O^{2}.$$

L'action de l'oxygène était tellement ralentie à la fin de la seconde expérience, en raison de l'impuissance soit chimique, soit mécanique du produit à en prendre davantage, que son absorption ne montait pas à 1^{cc}, au bout de trois jours. Il n'a pas paru opportun de la pousser plus loin.

On a alors retiré la matière du tube; on l'a délayée dans l'eau et jeté sur un filtre : ce qui l'a partagée en deux portions, une partie soluble et une partie insoluble.

Ces deux portions étaient toutes deux constituées par des sels de potasse.

Sel insoluble. — On a lavé la partie insoluble avec de l'eau froide, jusqu'à absence d'alcalinité: ce qui a exigé un lavage extrêmement prolongé.

La matière, desséchée ensuite à 100°, était brun foncé, dure et cornée. Elle pesait $8^{gr},5$. Elle renfermait, dans cet état :

C	56,8
H	3,9
O	30,2
K	9,1

Cette matière a été traitée par l'acide chlorhydrique étendu et tiède, employé en excès. On a délayé le tout avec soin, puis lavé par décantation, d'abord; enfin sur un filtre.

On a terminé en séchant à 100° la matière insoluble. L'acide brun ainsi isolé renfermait

C	63,8
H	4,6
O	31,6

Cendres sensiblement nulles.

Cette composition est celle de l'acide humique, mélangé d'anhydride (p. 367) : ce qui signifie que la partie insoluble obtenue ci-dessus consiste en matière inaltérée, protégée sans doute contre l'action de l'oxygène par la matière oxydée qui l'enveloppait.

La formule du sel de potasse insoluble, que l'acide initial est susceptible d'engendrer (*voir* plus loin, p. 381) confirme cette interprétation. En effet la composition ci-dessus est fort voisine de celle de l'humate monopotassique insoluble, $C^{18}H^{15}KO^{7}$, soit

C	56,5
H	3,9
O	29,6
K	10,0

La partie organique du sel de potasse insoluble que nous venons d'analyser représente dès lors : $7^{gr},75$.

Sel soluble. — La liqueur qui renfermait ce sel, laquelle résultait des lavages précédents, a été traitée par l'acide sulfurique étendu, en excès, employé à froid. Ce qui en a séparé l'alcali sous forme de sulfate, en laissant un acide brun, à l'état insoluble. On a lavé ce dernier par décantation, puis sur un filtre; enfin on l'a séché à 100°. Le produit ainsi obtenu pesait $2^{gr},15$.

Ce poids, joint à 7,75, fait $9^{gr},9$: c'est-à-dire que les deux produits insolubles réunis représentent sensiblement le poids de l'acide humique primitif (10^{gr}) : vérification qui subsiste approximativement, même en tenant compte des deux centièmes d'oxygène fixé. Il n'y a donc pas d'autre produit d'oxydation soluble : nous disons qui se soit formé en dose notable, c'est-à-dire supérieure à 3 centièmes du poids du produit initial. En réalité, ce déficit de 3 centièmes se réduirait presque à rien, si l'on tenait compte des pertes et erreurs inévitables dans ce genre d'essais et de l'état d'hydratation variable des produits.

La matière soluble dans la potasse, mais insoluble dans les acides étendus, est, comme on pouvait s'y attendre, un acide plus oxygéné que l'acide humique, quoique toujours de nature brune. En effet, cette matière ayant été précipitée, comme il vient d'être dit, par l'acide sulfurique étendu, lavée, puis séchée à 100°, constituait un produit brun noirâtre, corné, dont l'analyse a donné :

C	58,6
H	4,7
O	36,7

Cendres nulles.

Le produit ne renfermait donc plus que C = 58,6,

Au lieu de C = 63,8, composition initiale.

Ajoutons que ces nombres répondent sensiblement à ceux que l'on peut calculer, en tenant compte du poids relatif de la partie soluble dans la potasse et en supposant qu'elle contienne tout l'oxygène fixé pendant le cours de l'expérience. On obtient en effet, en faisant exactement ce calcul, indépendamment de toute formule systématique :

C	58,7
H	4,3
O	37,0

Résultat qui constitue une nouvelle vérification du caractère véritable de la réaction.

Pour traduire cette relation empirique en formules, il suffit d'admettre que la portion d'acide humique, réellement oxydée, a fixé $O^2 = 32^{gr}$ pour une molécule. Or le poids de cette portion est connue, puisqu'il répond uniquement à l'acide du sel de potasse soluble, d'après les analyses qui précèdent.

On obtient ainsi, pour le produit de cette oxydation, la formule approximative $C^{18}H^{16}O^9$, laquelle exige :

C.	57,5
H.	4,3
O.	38,0

Nombres fort voisins de ceux de l'analyse précédente.

On peut admettre dès lors que cette formule exprime, sinon l'équation rigoureuse du phénomène, du moins sa caractéristique générale.

Nous avons observé encore que, lorsque l'acide humique est traité par la potasse en présence de l'air, et que la masse est maintenue très longtemps en contact avec l'atmosphère, la composition de la partie soluble (après séparation de la potasse) tend à se rapprocher de la précédente, d'après les analyses : ce qui se comprend aisément, en raison de l'absorption de l'oxygène atmosphérique. C'est là une cause d'altération dont il est indispensable de tenir compte dans l'étude de l'acide humique et de ses sels ; ceux-ci devant être étudiés au bout d'un temps très court et obtenus ou traités autant que possible dans des flacons complètement remplis de liquide et exempt d'air.

IV. *Action des alcalis en général.*

Nous avons examiné l'action des alcalis : potasse, soude, baryte, chaux, ammoniaque, sur l'acide humique.

Les bases fixes déterminent l'hydratation complète de la portion d'anhydride, mélangée avec l'acide lui-même. En même temps, elles forment avec l'acide divers composés, suivant des proportions différentes et qui attestent le caractère polybasique de l'acide. Tels sont :

1° Un sel monobasique, insoluble, et qui subsiste, même après des lavages extrêmement prolongés à l'eau froide;

2° Un sel tribasique, insoluble, mais que l'eau décompose peu à peu, à froid, et dont elle finit par extraire les deux tiers de l'alcali, primitivement fixé;

3° Un sel plus basique encore, et qui se distingue parce qu'il est soluble.

Ces phénomènes ont été observés surtout avec la potasse et la soude; mais ils se manifestent aussi, comme on le verra tout à l'heure, avec la baryte et la chaux.

La formation des sels potassiques et sodiques insolubles mérite particulièrement d'être remarquée : elle détermine la séparation presque totale de la potasse et de la soude, dans leurs solutions aqueuses, même étendues, et elle doit jouer un certain rôle dans les réactions physiologiques exercées entre les racines des plantes et la terre végétale.

L'ammoniaque agit différemment des autres alcalis : elle produit avec l'anhydride humique un acide amidé spécial, ou, pour mieux dire, les sels ammoniacaux de cet acide amidé. Une portion de l'azote ammoniacal passe ainsi à l'état de composé organique stable et insoluble, sous l'influence de l'acide humique : réaction également fort intéressante dans les études relatives à la terre végétale.

V. — *Action de la potasse.*

Ces indications générales étant données, passons au détail des faits observés, en commençant par la potasse.

On a pris 100^{gr} d'anhydride humique, et 2^{lit} d'une so-

lution de potasse, renfermant 200gr de potasse supposée anhydre (K^2O). On a délayé le tout dans un flacon bien rempli, afin d'éviter l'intervention de l'oxygène de l'air, et on a laissé en contact pendant quatre jours.

La dose d'eau indiquée ci-dessus est nécessaire, si l'on veut obtenir à la fois une matière insoluble et une liqueur proprement dite. En effet, si l'on opère avec une dose d'eau moindre, par exemple, avec 10gr de matière noire et 50cc de la solution de potasse, le tout se prend en une masse gélatineuse au bout de quelques minutes.

Soit donc l'anhydride humique traité à froid pendant quatre jours, par vingt fois son poids d'une solution de potasse au dixième. Au bout de ce temps, la partie insoluble s'était gonflée considérablement et était surnagée par un liquide.

On a décanté ce dernier, remplacé le liquide enlevé par de l'eau pure, et répété cette opération, jusqu'à séparation de la majeure partie de l'alcali.

Finalement, on a jeté la masse sur un filtre sans plis, et on l'a lessivée à froid avec des quantités ménagées d'eau pure, en laissant chaque fois l'eau s'écouler en totalité. On a poursuivi cette lixiviation méthodique, jusqu'à ce que le liquide écoulé n'eût plus de réaction alcaline sensible : 8lit d'eau ont suffi.

Sel monopotassique insoluble.

Le produit qui restait sur le filtre était un sel de potasse insoluble, que nous allons étudier d'abord; réservant, pour les examiner ensuite, les autres sels de potasse, tant insolubles que solubles, obtenus dans le cours de la préparation précédente.

Donnons l'analyse de ce sel monopotassique; puis nous examinerons l'action qu'il éprouve de la part de l'eau froide en grand excès, celle de l'eau chaude et celle enfin

des acides acétique, chlorhydrique, carbonique étendus.

1. *Analyse*. — Le sel, séché à 100°, pesait 73gr. Il constituait, après dessiccation, une matière noirâtre, cornée, dure et brillante; sa poudre était brun foncé.

Il renfermait, sur 100 parties :

C	53,9
H	3,9
O	32,3
K	9,9

La formule $C^{18}H^{15}KO^7 + H^2O$ exige

C	54,0
H	4,2
O	32,0
K	9,8

L'eau d'hydratation admise ici peut être enlevée par une dessiccation un peu plus énergique.

2. *Action de l'eau froide*. — Pour vérifier l'existence réelle d'un tel sel de potasse, en tant que composé relativement stable à l'égard d'un excès d'eau, on avait conservé une fraction exactement connue, le dixième environ, du composé précédent, sans la dessécher. On en a continué le lavage sur le filtre, avec 4lit d'eau à froid. Le produit, séché ensuite, pesait 8gr,4. Ses propriétés physiques étaient les mêmes que celles du corps précédent.

Il renfermait

K	9,71

On voit que l'eau froide n'avait guère enlevé d'alcali en proportion notable et de préférence au reste, dans cette matière. Cependant, sous l'influence de masses énormes d'eau, la dissociation peut devenir sensible.

Le composé que nous venons de décrire paraît identique avec l'ulmine de Malaguti, qui y aurait méconnu la présence de la potasse. Toutefois, le contact très prolongé de

l'oxygène en présence des alcalis peut aussi concourir à abaisser le titre en carbone, d'après ce qui précède (p. 378 et 379).

3. *Action de l'eau chaude.* — Examinons maintenant l'action de l'eau chaude sur le sel monopotassique.

On a prélevé sur la masse humide 25^{gr} de matière, renfermant $4^{gr},2825$ de matière sèche (à 100°) et, par conséquent, 6 fois son poids d'eau, d'après une détermination faite sur un échantillon similaire.

On les a délayés dans 500^{cc} d'eau, c'est-à-dire dans 120 fois environ le poids de la matière sèche. On a fait bouillir pendant une heure, filtré et lavé le produit insoluble, avec 500^{cc} d'eau chaude.

Après cette opération, la matière restée sur le filtre a été desséchée à 100°. Elle pesait $3^{gr},45$. Elle a donné à l'analyse :

C	52,9
H	3,9
K	8,4

Résultats peu différents des précédents et qui attestent la grande stabilité du sel de potasse examiné.

Quant à la partie dissoute par l'eau chaude pendant ces opérations, elle pesait (la liqueur étant évaporée et le résidu séché à 100°) $0^{gr},70$. La somme

$$3^{gr},45 + 0,70 = 4^{gr},15$$

est aussi voisine de 4,8 qu'on peut l'espérer dans des essais de ce genre, où l'on opère par comparaison avec des échantillons similaires, mais non tout à fait identiques.

L'analyse du dernier produit (soluble dans l'eau chaude) a fourni :

C	44,9
H	4,0
O	34,1
K	17,0

Comme il résulte d'une dissociation lente par l'eau du sel insoluble, on serait peu fondé à en tirer une formule. Nous nous bornerons à remarquer que, dans cette liqueur renfermant des humates solubles, le rapport du carbone au métal est voisin de $C^{18} : K^2$.

D'ailleurs, la dose totale du potassium dans le corps primitif étant égale à $0^{gr},42$, l'on a retrouvé dans les analyses $0^{gr},41$ de cet élément; en réunissant les produits solubles et insolubles.

4. *Action de l'acide acétique.* — Le sel monopotassique humide (soit 25^{gr}, renfermant $4^{gr},28$ de matière sèche à 100°) a été délayé dans un mélange formé de 200^{cc} d'eau froide et de 28^{cc} d'acide acétique cristallisable. Au bout de vingt-quatre heures de contact, on a filtré et lavé avec de l'eau froide le résidu insoluble. On a obtenu :

Dans les eaux de lavage. Potassium, K =	$0^{gr},408$
Dans la partie insoluble. K = ...	$0^{gr},020$

On voit par là que l'acide acétique sépare la presque totalité de la potasse du sel insoluble.

Cependant il y a un certain partage, 5 centièmes environ de la potasse demeurant unis à l'acide humique, dans les conditions précédentes, où l'acide acétique était employé en grand excès : soit 50 molécules environ d'acide acétique pour 1 molécule d'acide humique. Il est probable qu'il se produit, dans ces circonstances, un sel insoluble, distinct du sel monopotassique et renfermant un grand excès d'acide, sel analogue aux silicates avec excès de silice.

5. *Action de l'acide chlorhydrique.* — Le sel monopotassique humide (soit 30^{gr}, renfermant $5^{gr},34$ de matière sèche à 100°) a été délayé dans 170^{cc} d'acide chlorhydrique au dixième. On a laissé digérer à froid pendant 24 heures; puis on a dosé la potasse dissoute par l'acide chlorhydrique.

On a trouvé

K........................... $0^{gr},5316$

Le produit initial contenait

K........................... $0^{gr},5318$

L'acide chlorhydrique employé en grand excès, soit 55 molécules environ pour 1 d'acide humique, enlève donc, à froid, la totalité de la potasse.

Le produit insoluble, après lavage et dessiccation à 100°, renferme :

C............................	63,5
H............................	4,5

Traces insensibles de cendres.

C'est la composition normale du produit obtenu, après hydratation (c'est-à-dire du mélange d'hydrate et d'anhydride, défini p. 367-368).

Cependant, si l'on met l'acide humique en présence d'une solution neutre de chlorure de potassium, il y a l'indice d'un léger partage.

Par exemple, 25^{gr} d'anhydride humique étant laissé en contact à froid avec 125^{cc} d'une solution qui contenait 4 centièmes de chlorure de potassium, pendant 4 jours : la solution s'est colorée légèrement et il y a eu mise en liberté d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. Après cette durée de contact à froid, la matière d'ailleurs n'était pas gonflée sensiblement. On a trouvé dans la liqueur filtrée, rapportée à 125^{cc} :

Acide chlorhydrique libre..... $0^{gr},0375$.

On a chauffé le même mélange à 100°. La matière noire s'est gonflée notablement, et la décomposition a été un peu plus loin. On a trouvé cette fois $0^{gr},080$ d'acide chlorhydrique mis en liberté.

Ce déplacement d'une trace d'acide chlorhydrique par l'acide humique, si faible qu'il soit, mérite d'être noté, comme susceptible de jouer un rôle dans le pouvoir absorbant de la terre végétale. Il répond à la formation d'un sel insoluble, avec grand excès d'acide humique, sel analogue aux polysilicates.

6. *Action de l'acide carbonique.* — L'acide carbonique n'exerce qu'une action très faible sur le sel monopotassique; même par le contact prolongé d'une solution saturée et avec le concours d'un courant gazeux. Cependant une dose de potasse sensible, quoique faible, est ainsi enlevée; et si l'on renouvelait l'eau continuellement, comme il arrive dans un sol irrigué ou baigné par la pluie, on finirait certainement par éliminer des doses d'alcali notables.

Pour préciser, disons que l'acide carbonique n'a pas fourni de précipité dans une solution claire de humate de potasse avec excès d'alcali.

Voici une autre expérience comparative, qui met en évidence suivant quelle mesure le partage d'alcali peut être opéré entre l'acide humique et l'acide carbonique.

L'acide humique, agité avec une solution renfermant un poids de potasse égal au sien, en présence de 100 fois son poids d'eau, puis filtré après 4 jours de contact, a donné

Dans les eaux de lavage, $K^2O =$	$3^{gr},14$
Tandis que le précipité retenait, $K^2O =$	$1,57$

Dans un essai parallèle, au lieu de filtrer aussitôt après le contact, on a fait agir un courant prolongé d'acide carbonique sur la masse, mélange de liqueur et de sel insoluble; on a laissé digérer à froid, puis filtré. On a obtenu ainsi dans les eaux de lavage : $K^2O = 3^{gr},48$.

On voit que l'acide carbonique, même dans ces conditions d'action prolongée, n'avait déplacé, à froid, que très incomplètement l'acide humique; puisqu'il ne lui avait enlevé que $3,48 - 3,14 = 0^{gr},34$ de potasse K^2O, soit le

cinquième environ de la dose que l'acide humique avait fixée en présence de l'eau pure.

7. *Précipitation de la potasse par l'acide humique.*— La formation du sel monopotassique, que nous venons d'étudier, a lieu même avec la potasse (en excès) dissoute dans 120 fois son poids d'eau; l'anhydride humique enlevant à l'eau la dose d'alcali nécessaire pour constituer le sel insoluble.

On peut même dépouiller ainsi presque entièrement de potasse une solution aqueuse, fût-elle très étendue.

Ainsi, par exemple : 5^{gr} d'anhydride humique, et 60^{cc} d'une solution contenant $0^{gr},565$ de potasse (K^2O), ayant été agités ensemble pendant 4 jours à froid, puis filtrés, nous avons trouvé que la matière initiale, après lavages prolongés, avait conservé les 10,7 centièmes de son poids de potasse (K^2O).

D'après l'analyse, en effet, le produit insoluble ainsi, après lavages contenait........... $0^{gr},536$ de potasse.

Tandis que la liqueur isolée par filtration et lavages, liqueur un peu visqueuse, retenait en dissolution seulement........................ $0^{gr},029$ de potasse.

Cette dernière potasse maintenait d'ailleurs en dissolution un certain poids d'acide humique (précipitable par l'acide sulfurique), poids égal à $0^{gr},075$, d'après pesée.

Dans cet essai, la potasse et l'acide avaient été employés à dessein en doses sensiblement équivalentes.

A fortiori, la solution alcaline perdrait-elle la presque totalité de sa potasse, si l'acide humique était en excès.

Cette aptitude de l'acide humique à former des sels potassiques insolubles est une circonstance dont il est essentiel de tenir compte dans l'étude des réactions de la terre végétale, qui renferme des composés du même ordre.

Sel potassique tribasique insoluble.

Le composé monobasique insoluble, qui vient d'être décrit, s'obtient par un lavage prolongé. Il a paru intéressant d'examiner la potasse fixée du premier coup sur l'anhydride humique, toujours à l'état insoluble, c'est-à-dire unie au composé qui demeure sur le filtre et sans aucun lavage ultérieur. Or, en opérant en présence d'un excès d'alcali, on a trouvé cette dose triple de la précédente.

Voici les détails des expériences :

Premier essai. — On a opéré en présence de la potasse (K^2O) au dixième, c'est-à-dire $47^{gr},1$ de cet alcali (supposé anhydre) étant dissous dans 500^{cc} de liqueur et celle-ci mise en présence de 50^{gr} d'acide humique : dans ces conditions, l'acide absorbe peu à peu la liqueur et se gonfle extrêmement. Au bout de 4 jours, on a jeté la masse sur un filtre, de façon à isoler la partie liquide sans aucun lavage.

L'opération est rendue fort lente par la viscosité de la matière. On l'a exécuté sous une cloche, pour éviter l'action de l'acide carbonique de l'air. On recueille le liquide sirupeux qui filtre, on le pèse et on le titre alcalimétriquement (par le procédé de la touche, sur une bandelette de papier de tournesol rougi).

En opérant ainsi, et en admettant d'une part que le liquide demeuré imbibé dans la masse possède la même composition que le liquide filtré, et d'autre part que le volume total du liquide filtré et du liquide imbibé est égal à 500^{cc}, hypothèse dont l'inexactitude ne saurait modifier les résultats que dans une faible mesure, à cause de la dilution des liqueurs; ceci étant admis, dis-je, on peut calculer le poids de la potasse fixée à l'état insoluble par l'acide humique.

On trouve ainsi, pour les 500[cc] de la liqueur ci-dessus

K^2O demeurée dissoute...........	32^{gr},2
K^2O fixée à l'état insoluble.......	14,9

Pour connaître le rapport entre l'alcali et l'acide humique, dans la partie insoluble et dans la partie soluble, on a précipité par l'acide sulfurique étendu l'acide dissous dans une fraction donnée de la liqueur filtrée. On l'a lavé, séché, pesé, et on a calculé, à l'aide de cette donnée, le poids contenu dans la liqueur totale : on a trouvé ainsi qu'il y avait 5[gr], 4 d'acide humique dissous, le poids initial de cet acide étant de 50[gr]. On voit que la partie insoluble en renferme 44[gr], 6. Nous avons, dès lors, dans la partie insoluble, préparée directement et sans lavages avec la potasse au dixième, les rapports pondéraux suivants :

Acide humique....................	89,2
Potasse (K^2O)....................	29,8

Soit pour 100 parties d'acide :

K^2O fixée.........................	33,5

Mais 100 parties d'acide humique fixent, d'après ce qui précède (p. 382) 11,0 de potassium, c'est-à-dire 13,2 de potasse K^2O, pour former un sel monopotassique insoluble stable. On voit dès lors que l'un des sels basiques insolubles contient à peu près le triple d'alcali du second et qu'il s'approche de la composition

$$C^{18}H^{13}K^3O^7 + nH^2O.$$

Il l'atteindrait sans doute, si l'on pouvait prévenir entièrement l'action dissociatrice de l'eau et surtout si l'hypothèse faite dans le cours des calculs était plus exactement justifiée. C'est ce qui nous a engagés à exécuter l'essai qui suit et qui est tout à fait démonstratif sous ce rapport.

Second essai. — On a opéré avec les mêmes doses relatives d'acide humique et de potasse, mais en employant une quantité d'eau décuple : ce qui a rendu la filtration plus aisée, la séparation entre la liqueur et la partie insoluble plus exacte et les calculs plus certains.

Or, dans ces conditions,

La potasse fixée (K^2O) s'est élevée à	31gr,4
L'acide humique demeuré insoluble.	79,2

On a donc obtenu, pour 100 parties d'acide,

K^2O fixée........................	39,6

Cette fois, le sel insoluble, et plus nettement isolable que ci-dessus sans aucun lavage, contenait à peu près exactement le triple de la potasse (K^2O) fixée dans le sel insoluble qui résiste à des lavages prolongés : il répondait bien aux rapports moléculaires

$$C^{18}H^{13}K^3O^7.$$

On ne saurait prétendre à une précision plus grande dans des essais de ce genre.

Ainsi les faits observés prouvent qu'il se forme, par réaction directe, en présence d'un excès d'alcali, un sel de potasse tribasique, insoluble, colloïdal, que les lavages prolongés à froid décomposent, en lui enlevant une portion de l'alcali qu'il renferme.

Sel potassique polybasique soluble.

Il existe un troisième sel de potasse, dérivé de l'acide humique, sel soluble et renfermant un excès d'alcali. Mais l'eau qui le dissout, contenant en même temps une dose notable d'alcali libre, la formule véritable du humate polybasique soluble ne saurait être établie par cette voie avec certitude.

Rappelons les faits observés.

Dans le premier essai exposé ci-dessus, le rapport entre l'acide dissous et la potasse contenue au sein de la liqueur a été trouvé :

Acide humique dissous............	$5^{gr},4$
K^2O dissoute.....................	32,2

Dans le second essai, exécuté avec des liqueurs dix fois plus étendues :

Acide humique dissous...........	$20^{gr},8$
K^2O dissoute....................	15,3

Rapport voisin de 6 équivalents de potasse pour 1 molécule d'acide. Mais de tels rapports n'offrent rien de nécessaire, étant données les conditions de ce genre d'expérience.

Dans un autre essai, on a cru utile de recueillir et d'isoler la portion d'acide humique ainsi dissoute, afin de la soumettre à l'analyse et d'en vérifier la composition. On a choisi à dessein, pour cette vérification, l'expérience où l'acide dissous s'est trouvé en présence de la plus forte dose relative d'alcali. On a vu plus haut (p. 381), comment 100^{gr} d'anhydride humique ont été mis en présence à froid de 2^{lit} d'une liqueur renfermant 200^{gr} de potasse supposée anhydre (K^2O). Après un contact de 4 jours, on a filtré. La partie insoluble a été examinée, et on a dit comment, après lavages prolongés à froid, elle s'est réduite à l'état de sel monopotassique insoluble et stable, retenant un dixième environ de son poids de potassium : soit $9^{gr},9$ environ, d'après les dosages et pesées précédentes (p. 382).

La liqueur filtrée renfermait dès lors 188^{gr} de potasse (K^2O). On y a ajouté un excès d'acide sulfurique et on a recueilli et lavé le précipité. Ce précipité, bien lavé et séché à 100°, pesait 18^{gr}; c'est-à-dire que le poids de la potasse qui l'avait fourni était décuple de celui de l'acide humique. Après la dessiccation à 50°, et surtout à 100°, ce produit

constituait une matière brune cornée, presque insoluble dans l'eau.

L'analyse de cet acide humique, séché à 100°, a donné

C............................	64,7
H............................	4,5

Elle montre qu'il ne diffère pas sensiblement de l'acide primitif, car les nombres observés sont également compris entre l'anhydride et l'hydrate humique et ils représentent un mélange dissocié de ces deux corps, de l'ordre de ceux qui ont été obtenus plus haut, au moyen de l'acide chlorhydrique.

La potasse détermine-t-elle quelque dédoublement ou transformation de l'acide humique?

Ceci étant établi, il a paru utile de nous assurer si la totalité de l'acide humique employé au début de cette expérience, ou sensiblement, reparaît réellement sous la forme d'acide humique, avec sa composition initiale; en tenant compte à la fois de l'acide contenu, tant dans le sel insoluble que dans le sel soluble.

On a vérifié à cet effet la composition de l'acide séparé de ces deux sels, ainsi qu'il vient d'être dit, composition qui est celle des mélanges ordinaires d'anhydride et d'hydrate. Ajoutons que les poids réunis de l'acide humique uni à la potasse, sous la forme de sel insoluble, et de l'acide uni au même alcali, sous la forme de sel basique soluble, représentaient les 95 centièmes du poids initial dans notre expérience.

Cependant, pour pousser l'étude jusqu'au bout, il est nécessaire de tenir compte de cette circonstance qu'une petite quantité de matière demeurait encore dissoute, après l'action de l'acide sulfurique étendu et froid sur la liqueur. Nous nous sommes attachés à en poursuivre l'examen. En chauffant la liqueur, la matière dissoute s'est précipitée

peu à peu. Recueillie, lavée et séchée à 100°, elle se présentait comme une matière brune, dure, cornée, brillante. Elle a fourni à l'analyse:

C	62,4
H	4,6
K	0,9

C'était donc encore là de l'acide humique, il est demeuré dissous parce qu'il retenait encore une petite quantité de potasse, que l'acide sulfurique n'avait pas complètement séparé, sans doute faute d'un excès suffisant de cet acide (*voir* p. 385). Le poids de la matière organique de cette fraction s'élevait, d'après pesée, aux 3 centièmes du poids de l'acide humique initial. Nous avons donc retrouvé en tout les 98 centièmes de l'acide humique primitif.

Poussons plus loin encore. Après la séparation du corps précédent, la liqueur restait encore teintée légèrement. On l'a neutralisée par la potasse et on l'a évaporée avec précaution : ce qui a fourni une série de cristallisations de sulfate de potasse, renfermant seulement des traces de matière organique, et, finalement, une seule goutte de matière sirupeuse incristallisable.

Tel est le seul produit de transformation qui ait pu être observé dans ces conditions : la dose en est négligeable, à supposer même qu'elle ne réponde pas à une impureté de l'acide humique.

Si nous sommes entrés dans ces détails et dans l'exécution de cette suite méthodique d'essais, c'est afin de rechercher si l'action de la potasse à froid sur l'acide humique donnait lieu à quelque dédoublement, ou formation de composés particuliers. On voit par les faits observés que, dans cette réaction, il se produit surtout des sels insolubles [1], qui retiennent la majeure partie de l'acide

[1] A l'exception de quelques traces de produits oxydés par l'action de l'air (*voir* p. 378).

humique, et un sel basique soluble du même acide, bien moins abondant; les poids réunis de l'acide humique contenu dans ces divers composés représentant très sensiblement le poids total de l'acide humique initial.

VI. — *Action des alcalis. — Soude.*

Examinons maintenant l'action de la soude sur l'acide humique. Elle est semblable à celle de la potasse, comme le montrent les observations suivantes.

Premier essai. — On a pris 50^{gr} d'anhydride humique, et on les a mis en présence de 31^{gr} de soude supposée anhydre (Na^2O), dissoute dans 500^{cc} d'eau. On a laissé pendant quatre jours en contact à froid, sous une cloche; puis on a filtré, toujours sous une cloche, de façon à prévenir l'action de l'acide carbonique atmosphérique. La liqueur obtenue est sirupeuse, visqueuse et elle filtre très lentement.

On a lavé la partie insoluble à l'eau froide, jusqu'à ce que l'eau ne fût plus alcaline : ce qui est fort long; puis on a séché le produit à 100° et on l'a analysé. Il contenait :

C	56,31
H	4,30
Na	5,59

La formule $C^{18}H^{15}NaO^7 + H^2O$ exige :

C	55,9
H	4,4
Na	5,9

Ce sel répond donc exactement au sel de potasse monobasique, également insoluble et stable relativement vis-à-vis de l'eau.

D'autre part, on a déterminé la dose d'alcali que la liqueur renfermait, et l'on en a déduit le poids de la soude fixée à l'état insoluble dès le début et avant tout lavage, en

supposant, comme plus haut, que toute l'eau employée constituât une dissolution identique à la liqueur filtrée.

On a trouvé ainsi

Na^2O fixée..................... $8^{gr},96$

Ce qui répond à

Na.......................... $7^{gr},94$

C'est un peu plus du tiers du sodium initial.

Second essai. — Un autre essai a été fait avec les mêmes poids relatifs d'acide humique et de soude, mais en présence d'une quantité d'eau beaucoup plus considérable.

Le produit insoluble, après lavage, renfermait cette fois en centièmes,

$$Na = 5,4,$$

c'est-à-dire sensiblement le même chiffre que plus haut.

On ne saurait, d'ailleurs, atteindre une exactitude plus grande avec des produits qui se montrent toujours un peu dissociables par un excès d'eau. Le sel de soude, d'après divers essais, paraît, d'ailleurs, se décomposer ainsi plus facilement que le sel de potasse.

Quant à la soude (Na^2O) fixée dans ce même sel au début et avant aucun lavage, elle s'élevait à $9^{gr},00$, soit

$$Na = 7^{gr},98.$$

Chiffre peu différent de celui qu'on a obtenu dans l'essai précédent ($7^{gr},94$).

Pour calculer la basicité véritable du sel insoluble formé avant aucun lavage, il est nécessaire de connaître la dose d'acide humique rendue soluble dans l'eau simultanément, par l'excès d'alcali. Nous admettrons la même proportion qu'avec la potasse (p. 391), soit 20,8 centièmes, c'est-à-dire 10^{gr} pour les 50^{gr} d'acide humique mis en œuvre. Les $7^{gr},98$ de sodium que renferme le sel insoluble répondront alors

à 40 d'acide humique contenu dans ledit sel : cela fait 66gr de sodium pour 326gr d'anhydride, soit sensiblement 3 équivalents de sodium pour une molécule d'acide humique. Le sel insoluble formé tout d'abord, même en présence d'une quantité d'eau considérable, paraît donc tribasique ; il répondrait à la formule

$$C^{18}H^{13}Na^{3}O^{7} + n H^{2}O.$$

C'est la même formule que pour la potasse (p. 390). Les deux bases forment donc chacune deux sels insolubles similaires, l'un tribasique, obtenu du premier coup et sans lavages; l'autre monobasique, qui résulte de la dissociation du premier par une grande masse d'eau.

VII. — *Action des alcalis.* — *Baryte.*

Nous avons cru utile de pousser plus loin cette étude, en l'étendant aux terres alcalines solubles, la baryte et la chaux.

Ces deux bases ayant une tendance plus grande à former des sels insolubles que la potasse et la soude, on peut s'attendre à obtenir des résultats moins nets en ce qui touche la formation des sels monobasiques, formés sous l'influence de lavages prolongés. Toutefois la signification générale des phénomènes demeure la même.

Premier essai. — 5gr d'anhydride humique ont été mis, à froid, en présence de 328cc d'eau de baryte titrée, renfermant 7gr,65 de baryte, BaO. Au bout de quatre jours, on a filtré : ce qui s'est exécuté facilement et a fourni une liqueur jaune rougeâtre.

On a trouvé, par le titrage alcalimétrique de cette liqueur, le poids de baryum fixé sur la partie insoluble, soit 2gr,95. Cela fait 59 centièmes du poids de l'acide humique, soit 193gr pour une molécule initiale

$C^{18}H^{14}O^{6}$ .... 326gr.

Il convient de déduire de ce dernier le poids de l'acide humique entré en dissolution. En admettant 20 pour 100, comme plus haut (p. 391), on voit que le baryum fixé sur une molécule d'acide humique à l'état de sel insoluble, pèserait 240^{gr}; soit un peu plus de 3 équivalents. Mais le chiffre de 20 pour 100 est probablement trop fort.

D'autre part, le produit resté sur le filtre a été lavé, jusqu'à absence sensible de réaction alcaline. Cet épuisement est extrêmement lent.

Après cette opération, le produit resté insoluble a fourni à l'analyse, en centièmes :

C	46,9
H	3,55
Ba	21,0

La dose de baryum répondant à un sel monobasique serait seulement de 16,6. Il y a donc un excès de 4,4 ou du quart environ. Cet excès s'explique par la difficulté d'épuiser entièrement l'action de l'eau sur le sel. Peut-être aussi est-il dû pour une part à la difficulté d'éviter la formation d'un peu de carbonate de baryte, en raison de l'action de l'air, dans ce genre d'opération.

Deuxième essai. — Un autre essai, exécuté avec 5^{gr} d'anhydride humique et 7^{gr},65 de baryte, dissoute dans 3^{lit} d'eau, a fourni dans le composé insoluble, après lavages prolongés, Ba = 20,6 centièmes; valeur également trop forte.

Le baryum fixé à l'origine dans cet essai, à l'état insoluble et sans lavages, s'élevait à 56 centièmes; soit 228^{gr} pour 1 molécule d'anhydride humique; chiffre qui représente un peu plus de 3 atomes (205^{gr},5).

Tous ces chiffres accusent une tendance de l'acide humique à former avec la baryte des sels basiques insolubles, tendance plus marquée qu'avec la potasse et la soude.

Nous avons reconnu par une autre série d'essais que cette tendance est assez prononcée pour que l'acide humique sépare de l'eau la presque totalité de la baryte ajoutée par fractions successives, jusqu'à 18 centièmes et au delà.

VIII. — *Action des alcalis.* — *Chaux.*

2^{gr} d'anhydride humique ont été mis en présence d'un litre d'eau de chaux, qui contenait $1^{gr},266$ de chaux, CaO. Après quatre jours de contact, on a filtré et titré alcalimétriquement.

La chaux fixée ainsi sur l'acide humique, à l'état de sel insoluble, sans aucun lavage, s'élevait à $0^{gr},457$;

Soit, pour 326^{gr} d'anhydride : $74^{gr},5$ CaO.

Si l'on suppose toujours 20 centièmes d'acide humique rendus solubles par cet alcali (p. 391), le rapport entre la chaux et l'acide dans le sel insoluble serait 326 : 89, chiffre voisin de 3 équivalents de métal; sous les mêmes réserves d'ailleurs que pour la baryte.

Quant au produit insoluble, il a été lavé comme précédemment, jusqu'à absence de réaction alcaline dans la liqueur, puis séché à 100°. Il renfermait alors, en centièmes :

C	55,7
H	4,0
Ca	7,4

La dose de calcium qui répondrait au sel monobasique serait 5,5.

L'excès s'explique à la fois par la difficulté d'épuiser l'action de l'eau sur des sels de cette nature et par la formation de petites quantités de carbonate de chaux.

Nous avons observé encore que l'acide humique, agité avec l'eau de chaux, employée en quantités faibles, enlève entièrement l'alcali à la liqueur, après quelques jours de

contact. C'est seulement au delà d'une certaine dose de chaux excédante, que la liqueur demeure alcaline.

IX. — *Action de l'ammoniaque.*

Venons à l'action de l'ammoniaque. Nous l'avons étudiée à froid et à chaud.

Premier essai. — A froid, par une digestion de 4 jours, opérée en vase clos, 50^{gr} d'anhydride humique étant mis en contact avec un excès d'ammoniaque étendue (33^{gr} au litre), on a obtenu une matière gélatineuse insoluble et une liqueur.

D'après le titre alcalimétrique de la liqueur filtrée, l'anhydride humique aurait fixé dans la portion insoluble et avant tout lavage, $10^{gr},1$ d'ammoniaque; c'est-à-dire les 20,2 centièmes de son poids d'ammoniaque ($AzH^3 = 17$) rendue insoluble : soit environ $4AzH^3$ pour le poids initial. Mais ce poids est trop fort, une fraction du sel ammoniacal étant entrée en dissolution.

On a lavé la matière insoluble à l'eau froide, jusqu'à réaction neutre; ce qui lui a enlevé la plus grande partie de l'ammoniaque; puis on l'a séchée, à 40°, dans un courant d'hydrogène. Cette opération ne lui a pas enlevé d'ammoniaque en dose sensible, comme on l'a vérifié, en dirigeant ensuite l'hydrogène au travers d'une solution titrée d'acide sulfurique.

Cela fait, on a porté le produit à 100°, toujours dans le courant d'hydrogène, ce qui lui a enlevé, au contraire, en dix-huit heures :

$0^{gr},283$ d'ammoniaque, soit 0,62 centièmes d'azote.

La perte a eu lieu en dose lentement décroissante pour un temps donné, soit pour chaque heure :

Pendant les huit premières heures..	$0^{gr},0186$
Pendant les cinq heures consécutives.	0,0158
Pendant les cinq dernières heures..	0,0112

Le résidu pesait 38^{gr}. On l'a fait bouillir avec de l'eau et de la magnésie : ce qui a dégagé encore, sous forme d'ammoniaque, une dose nouvelle d'azote, savoir :

Az = 0,76 centièmes.

La chaux sodée, au rouge, a déplacé dans le produit non traité par la magnésie, mais séché à 100° :

2,07 centièmes d'azote (sous forme d'ammoniaque).

En en déduisant les 0,76 déplaçables par la magnésie, il reste à l'état d'azote amidé stable : 1,31 centième.

Le carbone et l'hydrogène ont été dosés, dans une autre portion séchée à 100° ; ce qui a fourni pour le sel ammoniacal :

	Centièmes.
C	64,13
H	4,6
Az amidé (dosé plus haut)	1,31
Azote ammoniacal (d°)	0,76
Oxygène	29,20

Telle est la composition du sel amidé insoluble et séché à 100°.

D'autre part, la liqueur obtenue par filtration et lavage contenait une certaine dose du sel ammoniacal, avec excès d'alcali. On en a précipité un acide brun, au moyen de l'acide sulfurique étendu. On a recueilli ce corps, on l'a lavé, séché à 100°. Ce produit pesait $11^{gr},50$. Son analyse a donné

C	63,25
H	4,80
Az	1,53

Telle est la composition de l'acide amidé contenu dans le sel soluble.

Cette composition ne s'écarte pas notablement de celle de l'acide contenu dans le sel amidé insoluble obtenu plus haut. En admettant que les deux acides amidés constituent un seul et même corps, il existerait deux sels ammoniacaux de cet acide humique amidé, l'un soluble,

l'autre insoluble, précisément comme pour les sels de potasse et de soude de l'acide humique.

Les poids réunis des deux produits s'élevaient à $49^{gr},5$, somme qui ne diffère guère du poids de l'acide humique initial; même en tenant compte de la substitution de l'ammoniaque ($AzH^3 = 17$) à l'eau ($H^2O = 18$).

Ce résultat montre qu'il ne s'est formé par l'action de l'ammoniaque aucun autre corps soluble et non précipitable par les acides, du moins en proportion notable.

Ceci étant établi, nous observerons que les nombres obtenus dans l'un et l'autre de ces acides amidés s'accordent suffisamment avec la formule

$$C^{54}H^{47}AzO^{19} = 3C^{18}H^{16}O^7 + AzH^3 - 2H^2O,$$

laquelle exige

	Centièmes.
C	64,0
H	4,4
Az (non déplaçable par MgO)	1,4

Or ce serait là la formule d'un acide amidé, formé aux dépens de 2 molécules d'anhydride humique, acide résistant à l'action de la magnésie et comparable à l'acide aspartique.

On voit, par les détails précédents, que cet acide forme un sel ammoniacal insoluble peu stable, lequel perd déjà une partie de son ammoniaque, pendant les lavages et la dessiccation.

La dose de l'azote ammoniacal contenu dans ce sel et éliminable, tant par la dessiccation à 100° que par l'action de la magnésie,

Soit 0,62 + 0,76 = 1,38 centièmes.

a été trouvée précisément égale à celle de l'azote amidé, comme l'exige d'ailleurs la théorie.

Le sel initial répond dès lors à un sel ammoniacal de la formule suivante :

$$C^{54}H^{47}AzO^{19}, AzH^3.$$

Deuxième essai. — En chauffant l'anhydride humique avec une solution d'ammoniaque du même titre que la précédente, à 100°, en tubes scellés, pendant deux heures, on obtient un composé différent, quoique de constitution analogue, mais plus riche en azote, c'est-à-dire dans lequel la substitution amidée est plus avancée. En effet, on a trouvé que l'ammoniaque fixée à l'état insoluble (le produit étant isolé par simple filtration et sans lavages) s'élevait à 9 centièmes. Elle est d'ailleurs combinée sous diverses formes :

5 centièmes environ étant séparables par simple dessiccation ; puis le produit, lavé et séché à 100°, a fourni, par la magnésie, à l'ébullition :

Az ammoniacal......... 0,32 centième;

chiffre qui montre combien l'acidité du composé était faible; à moins qu'une partie du sel n'ait été changée en amide par cette dessiccation.

Par la chaux sodée, on a obtenu enfin, pour la composition de l'acide lui-même :

Azote amidé............ 3,54 centièmes.

Cette dose est presque triple de l'azote fixé à froid sous la même forme, dans l'expérience précédente (1,3 centième).

Troisième essai. — En employant à 100° une liqueur ammoniacale dix fois plus étendue, prise sous le même volume, l'azote total fixé, après dessiccation à 100°, a été moindre et précisément le même qu'à froid [2,08 centièmes, au lieu de 2,07 (p. 400)]. Le produit contenant

C...............................	64,6
H...............................	4,6
Azote total (dosé ci-dessus).........	2,08

Il se rapportait aussi à la même composition que le sel ammoniac de la page 400.

On voit que l'ammoniaque se fixe sur l'anhydride humique, en fournissant les sels ammoniacaux d'acides amidés d'un caractère spécial et qui se rapprochent, par leur stabilité, des acides dérivés de la fonction alcoolique.

D'après l'ensemble de ces observations, l'anhydride humique participe à la fois des propriétés des anhydrides acides et des anhydrides alcooliques, et il est comparable à certains égards aux lactones. Il tend donc à rentrer dans les cadres connus de la Chimie organique. C'est d'ailleurs ce que son origine, en tant que dérivé des glucoses, aldéhydes-alcools polyatomiques, permettait de prévoir. En tous cas, le rôle des matières humiques dans la végétation, pour la fixation de l'azote, aussi bien que pour la fixation des alcalis, tire des expériences actuelles une nouvelle lumière.

RECHERCHES CALORIMÉTRIQUES SUR L'ACIDE HUMIQUE DÉRIVÉ DU SUCRE;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

Nous avons publié, dans le Mémoire précédent, nos recherches sur l'acide brun qui dérive du sucre de canne et sur la formation de ses deux séries de sels de potasse, de soude, etc., monobasiques et tribasiques, remarquables par leur insolubilité. Ces recherches offrent de l'in-

térêt, en raison de leur application à la terre végétale et aux réactions des êtres vivants. Nous allons examiner maintenant la chaleur mise en jeu dans la formation de ces sels, dans les changements successifs que l'acide éprouve au contact de l'eau et des alcalis, et d'abord dans la formation de l'acide lui-même, soit au moyen du sucre, soit au moyen des éléments.

I. — *Formation de l'acide humique.*

Commençons par cette dernière formation. On a brûlé l'acide humique dans la bombe calorimétrique. L'échantillon employé a été analysé au moment même, afin de tenir un compte précis de son état actuel d'hydratation.

Précisons d'abord ce point.

L'acide humique peut être obtenu sous deux formes limites, à l'état d'anhydride $C^{18}H^{14}O^6$, par une dessiccation énergique vers 120° à 130°, et à l'état limite d'hydrate $C^{18}H^{14}O^7$, au moment même où il est séparé de ses combinaisons alcalines ([1]), puis séché très rapidement à basse température. Toutefois ce dernier hydrate n'est pas stable et il tend toujours à éliminer, au bout de peu de temps, une certaine dose d'eau; conformément à ce qui arrive pour certains composés acides organiques ou métalliques très condensés et colloïdaux, pour l'acide silicique, etc. De telle sorte que l'état stable, réalisé par une dessiccation opérée dans les conditions ordinaires, représente un système dissocié, c'est-à-dire un mélange d'hydrate et d'anhydride. Aussi est-il nécessaire d'analyser pour les combustions l'échantillon même sur lequel on opère (*voir* p. 368).

Celui que nous avons brûlé dans la bombe renfermait :

([1]) Ces formules ont été adoptées par nous provisoirement, d'après l'analyse du sel monopotassique insoluble, $C^{18}H^{13}KO^7$ (*voir* p. 382.)

			Moyenne.
C.	63,92	63,90	63,91
H.	4,64	5,52	4,58
O.	»	»	31,51

Pas de cendres sensibles.

Ces nombres répondent au système

$$2\,C^{18}H^{16}O^{7} + C^{18}H^{15}O^{6},$$

c'est-à-dire à un système dissocié au tiers.

Ce composé, pris dans l'état précis qui précède, a été brûlé au sein de la bombe calorimétrique.

Première expérience.

Poids de matière. . . . . $1^{gr},259$

Période initiale.

min	°
	11,220
1	11,220
2	11,220
3	11,220
4	11,220

Combustion.

min	°
5	13,400
6	14,240
7	14,294
8	14,288
9	14,280

Période finale.

min	°
10	14,265
11	14,252
12	14,238
13	14,225
14	14,212
15	14,200

Σm	2399,3
$\Delta_1\theta$	3°,074
Correction	0°,26
$\Delta\theta$	33°,100

Quantités de chaleur à déduire.

	cal
Ac. nitr. formé, Az^2O^5 (0gr,0664)	17,5
Fer brûlé	22,4

Tous calculs faits, la combustion a dégagé, pour 1gr de matière,

5876cal,7.

Deuxième expérience.

Poids de matière ... 1gr,218

Période initiale..

min	°
	11,513
1	11,513
2	11,513
3	11,513
4	11,513

Combustion.

min	°
5	13,700
6	14,430
7	14,482
8	14,478
9	14,467

Période finale.

min	°
10	14,455
11	14,440
12	14,425
13	14,412
14	14,398
15	14,384

$\Delta_1\theta$	2°,969
Correction	0,026
$\Delta\theta$	2°,995

Quantités de chaleur à déduire.

	cal
Acide nitr. formé, Az^2O^5 ($0^{gr},768$).	20,9
Fer brûlé	22,4

Tous calculs faits, la combustion a dégagé pour 1^{gr}

$5865^{cal},4$.

Troisième expérience.

Poids de matière .... $1^{gr},2472$

Période initiale.

min	°
	11,122
1	11,122
2	11,122
3	11,122
4	11,122

Combustion.

5	13,300
6	14,120
7	14,180
8	—
9	14,173

Période finale.

min	°
10	14,163
11	14,153
12	14,142
13	14,132
14	14,121
15	14,107
16	14,095

$\Delta_1\theta$	$3^\circ,058$
Correction	0,024
$\Delta\theta$	$3^\circ,082$

Quantités de chaleur à déduire.

	cal
Acide nitr. formé, Az^2O^5 ($0^{gr},654$).	17,4
Fer brûlé	22,4

Tous calculs faits, la combustion a dégagé pour 1^{gr} de matière

$$5897^{cal},8.$$

La moyenne générale des trois expériences est : 5880^{cal}, pour 1^{gr} de matière brûlé.

Ces chiffres s'appliquent à la combustion à volume constant. A pression constante, il faudrait ajouter, d'après les nombres de l'analyse centésimale du composé humique : $0^{cal},2$, valeur négligeable.

D'autre part, la combustion des poids de carbone (diamant) et d'hydrogène qui forment ce composé, s'ils étaient libres, dégagerait : $+6611^{cal}$. La chaleur dégagée par l'union de ces éléments entre eux et avec l'oxygène, pour constituer l'acide humique dans son état présent, a donc été : $6611 - 4880 = 731^{cal}$, pour 1^{gr} de produit.

Comparons ce chiffre avec la chaleur de formation de l'eau, au moyen des éléments de l'acide humique.

Si l'oxygène de cet acide, supposé libre, s'était uni à l'hydrogène libre pour former de l'eau, qui se serait combiné ensuite avec le carbone (et le surplus de l'hydrogène), la formation seule de cette eau aurait dégagé $+1359^{cal}$. D'où il suit que la seconde réaction aurait *absorbé* -628^{cal}.

Telle est l'énergie emmagasinée dans 1^{gr} d'acide humique, en le supposant constitué par la combinaison de l'eau préexistante (théorie ancienne des hydrates de carbone, ou calcul de Dulong).

Cette réserve d'énergie représente le neuvième de la chaleur de combustion totale du composé; ou, si l'on aime mieux, le huitième de la chaleur de combustion du carbone qu'il renferme.

L'un de nous a insisté depuis longtemps sur ces réserves d'énergie des hydrates de carbone naturels et de leurs dérivés. Dans le cas présent, la réserve est d'un sixième envi-

ron pour le glucose ou le saccharose; tandis qu'elle est d'un huitième pour l'acide humique.

Il y a donc dégagement de chaleur dans la condensation moléculaire, accompagnée de déshydratation, qui engendre ce dernier acide ([1]).

En d'autres termes, nous avons ici une nouvelle preuve de cette loi générale énoncée par l'un de nous : que *les condensations moléculaires avec élimination d'eau,* ou d'autres éléments, *qui aboutissent au charbon comme terme ultime, s'accomplissent avec dégagement de chaleur et perte graduelle d'énergie.* Le phénomène est inverse à cet égard de l'effet produit par une dissociation simple, c'est-à-dire accomplie sans condensation, laquelle est nécessairement endothermique. Ici, au contraire, une élévation de température donne lieu à un dégagement de chaleur. Le phénomène est cependant réversible dans certaines conditions; mais il ne l'est pas par un simple abaissement de la température.

Ces conclusions sont indépendantes de toute formule spéciale de l'acide humique; il est facile de les rapporter à une formule déterminée, comme on va le montrer.

En effet, la composition exacte du corps brûlé répond à un mélange d'hydrate et d'anhydride

$$2C^{18}H^{16}O^{7} + C^{18}H^{14}O^{6},$$

c'est-à-dire au poids moléculaire 1014.

La chaleur de combustion correspondante à ce poids serait $5964^{Cal},2$ à pression constante.

Pour passer à la formule de l'acide humique véritable,

([1]) Pour plus de rigueur, il faut tenir compte du léger excès d'hydrogène de l'acide humique. Le calcul serait un peu plus compliqué; mais il ne changerait rien à la conclusion: d'autant moins que l'oxygène correspondant n'est pas devenu libre, mais a donné naissance à un composé complémentaire, tel que l'acide formique. Nous donnons plus loin (p. 410) ce calcul, rapporté pour plus de clarté à une formule déterminée.

nous remarquerons que, d'après les expériences qui vont suivre, le changement de ce système en trois molécules d'acide humique hydraté, $3C^{18}H^{16}O^{7}$, dégage

$$+4^{Cal},9 \times 3 = +14^{Cal},7;$$

ce qui diminue la chaleur de combustion du système et la réduit à

$$+5949^{Cal},5,$$

soit pour une seule molécule $C^{18}H^{16}O^{7}$:

$$+1983^{Cal},2.$$

La *chaleur de formation de l'acide humique par les éléments* est dès lors :

$$C^{18}(\text{diam,}) + H^{16} + O^{7} = C^{18}H^{16}O^{7} \ldots\ldots\ldots \quad +266^{Cal},2.$$

La formation, à partir du carbone, de l'hydrogène excédant et de l'eau, est facile à calculer. En effet, la formation de $7H^2O$ dégageant $+483^{Cal}$,

$$C^{18}\,(\text{diam.}) + H^{2} + 7H^{2}O \text{ liq., absorbe} \ldots\ldots \quad -216^{Cal},8.$$

Or la formation du glucose, générateur initial, par le carbone et l'eau, d'après les expériences de l'un de nous,

$$C^{6}\,(\text{diamant}) + 6H^{2}O, \text{ absorbe} \ldots\ldots \quad -109^{Cal},1;$$

soit pour 3 molécules de glucose : $-327^{Cal},2$.

On voit que la réaction qui changerait 3 molécules de glucose en une molécule d'acide humique (avec perte d'eau) dégagerait environ $+110^{Cal}$. Ces chiffres précisent les considérations précédentes.

Dans ce qui précède, nous avons négligé l'excès d'hydrogène, H^2, pour simplifier. Il convient d'y revenir. Cet excès résulte d'une réaction complémentaire mal connue, développant un corps plus oxydé, tel que l'acide formique, CH^2O^2, correspondant à la reproduction de la molécule

CH^2O, génératrice primitive des glucoses. Or l'oxygène ne devenant pas libre dans cette réaction, pas plus que l'hydrogène, le phénomène thermique résultant ne saurait modifier notablement nos conclusions.

Supposons, pour préciser, que cet hydrogène, H^2, résulte d'un dédoublement simple, accompli corrélativement, tel que

$$C^6H^{12}O^6 + 6H^2O = 6CH^2O^2 + 6H^2,$$

dédoublement impossible directement, mais qui peut avoir lieu en raison de l'énergie complémentaire mise en jeu par la déshydratation du glucose et la condensation moléculaire simultanée. Dès lors, le système réel entrant en jeu dans la réaction sera

$$\left\{\begin{array}{l} C^6H^{12}O^6 + 6H^2O = 6CH^2O^2 + 6H^2, \text{ absorbe.} \quad -144^{Cal},1, \\ (3C^6H^{12}O^6 + H^2 = C^{18}H^{16}O^7 + 11H^2O)\times 6, \text{ dé-} \\ \text{gage} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +110^{Cal},4\times 6 = +662^{cal},4, \end{array}\right.$$

la chaleur dégagée par le système total serait

$$+518^{Cal},4;$$

soit $+86^{Cal},4$ pour une molécule d'acide humique produite.

II. — *Action de l'eau sur l'acide humique.*

Cet acide séché vers 100°, étant ensuite délayé dans l'eau, se gonfle peu à peu et forme une masse pâteuse, et cette masse, jetée sur un filtre, ne laisse écouler que lentement et difficilement l'eau dont elle a été imprégnée. L'eau ainsi recueillie est brunâtre et douée d'une légère réaction acide : 10^{cc} de cette liqueur renfermaient, dans une expérience : $0^{gr},003$ de matière. D'après ces faits, l'action dissolvante de l'eau sur l'acide humique peut être regardée comme négligeable, relativement aux quantités d'eau employées dans le cours des expériences calorimétriques.

Il n'en est pas de même de la réaction chimique de l'eau. En effet, au contact de l'eau et de l'acide humique, il se produit un dégagement de chaleur très sensible.

Nous avons opéré avec 1 partie de la matière brune et 40 parties d'eau, vers 15°. La chaleur dégagée s'est élevée à

$$+ 0^{Cal},101.$$

C'est-à-dire que, dans l'état actuel du système, mélange de 2 molécules d'hydrate et d'une molécule d'anhydride

$$\tfrac{1}{3}(2C^{18}H^{16}O^{7} + C^{18}H^{14}O^{6}),$$

il se dégage, pour chaque molécule humique, $+ 3^{Cal},9$ par l'action immédiate de l'eau.

Il faut y ajouter $+ 1^{Cal},0$, pour répondre à l'hydratation complète de l'acide humique, d'après ce qui va suivre : ce qui fait en définitive : $+ 4^{Cal},9$, pour le système ci-dessus; ou pour la réaction à partir de l'anhydride pur :

$$C^{18}H^{14}O^{6} + H^{2}O = C^{18}H^{16}O^{7} : + 14^{Cal},7.$$

Cette réaction est rapportée à une molécule d'anhydride, en admettant qu'il n'ait pas dégagé de chaleur par son union préalable avec 2 molécules de l'hydrate.

Le chiffre est voisin de la chaleur d'hydratation de l'anhydride acétique [1] : $+ 13^{Cal},9$ (Berthelot et Louguinine). Mais il y a ici cette circonstance remarquable, que l'hydrate humique perd en partie son eau dès la température ordinaire, en formant un système dissocié : condition commune, d'ailleurs, à beaucoup d'acides polybasiques, mais qui se produit d'ordinaire à une température plus haute. L'acide succinique, notamment, se comporte de la même manière vers 250°.

Un tel état de dissociation de l'hydrate humique mérite

(1) Ce Recueil, 5e série, t. VI, p. 294.

attention, parce qu'il montre l'une des sources obscures, par lesquelles l'énergie étrangère du milieu ambiant peut s'introduire dans les phénomènes de la végétation et dans les actions physiologiques. En effet, sous l'influence des carbonates et silicates alcalins de la terre, les corps analogues à l'acide humique sont aptes à former des sels, en dégageant, en même temps que l'excès de chaleur de neutralisation, cette chaleur d'hydratation définie plus haut. Si maintenant ces sels viennent à être décomposés par les acides proprement dits, engendrés au sein des végétaux, les acides analogues à l'acide humique seront régénérés au contact du sol et de la plante, par une action chimique proprement dite. Mais presque aussitôt les hydrates acides, engendrés au premier moment, se dissocient partiellement avec formation d'anhydrides et absorption de chaleur, le système reprenant ainsi, aux dépens du milieu ambiant, l'énergie perdue lors de l'hydratation des acides.

Or ce cycle de réactions peut être reproduit un grand nombre de fois, corrélativement avec la formation des acides végétaux et avec l'absorption des alcalis par les plantes : de façon à renouveler sans cesse une introduction d'énergie étrangère, utilisable dans les réactions internes de l'être vivant.

III. — *Action de la potasse sur l'acide humique.*

Pour mieux faire entendre cet ordre de phénomènes, examinons la réaction de la potasse sur l'acide humique, tant d'une manière immédiate que sous l'influence du temps, en opérant sur l'acide pris à divers termes d'hydratation.

1° *Action immédiate.* — On délaye un poids donné, tel que 10^{gr} d'acide humique actuel, c'est-à-dire du système

$$\frac{1}{3}(2C^{18}H^{16}O^{7} + C^{18}H^{14}O^{6}),$$

dans 40 fois son poids d'eau ; on laisse la chaleur produite se dissiper ([1]); puis on ajoute une quantité donnée de potasse (1 équivalent = 2^{lit}), un peu inférieure à 1 équivalent pour le système ci-dessus. Or, ce système possède un poids moléculaire égal au tiers de 1014, soit 338. Cette proportion a été choisie dans l'intention de déterminer la chaleur de formation du premier sel insoluble constaté dans nos expériences (ce Volume, p. 382), sel stable qui résiste aux lavages à froid.

En faisant l'opération précédente dans le calorimètre, il se dégage aussitôt de la chaleur; mais ce dégagement se produit en deux phases. Les deux tiers environ se développent pendant les deux ou trois premières minutes, et le surplus d'une façon de plus en plus lente et qui se prolonge pendant une demi-heure environ : terme au delà duquel le phénomène échappe à nos mesures directes. La chaleur totale ainsi dégagée vers 15°, a varié, dans nos essais, de

$$+12^{Cal},6 \quad à \quad +14^{Cal},9$$

pour 338^{gr} de l'acide humique défini ci-dessus.

Le dégagement immédiat paraît dû surtout à l'hydrate humique préexistant, et le dégagement lent, surtout à l'anhydride.

Quoi qu'il en soit, on a ajouté alors dans le vase une dose de potasse double de la précédente, de façon à faire entrer en jeu principalement la seconde et la troisième basicité de l'acide : nouvelle réaction qui se prolonge de même et a dégagé, en vingt minutes, un chiffre ayant varié

$$\text{de } +6^{Cal},5 \quad à \quad +4^{Cal},5;$$

toujours pour 338^{gr} de matière initiale : le plus grand dé-

---

([1]) La mesure de cette quantité de chaleur a été donnée plus haut p. 411.

gagement répondant au cas où la première dose de potasse avait le moins agi.

Enfin, on a ajouté une quatrième dose de potasse, égale à la première, de façon à compléter l'action, en dépassant même un peu 3 équivalents d'alcali pour 338gr de matière. Cette dernière dose ne dégage plus que fort peu de chaleur :

$$+0^{Cal},6 \quad à \quad 0^{Cal},8.$$

En définitive, la chaleur totale dégagée, pour 338gr de matière, a été trouvée dans deux essais :

$$+19^{Cal},5 \quad et \quad +20^{Cal},0.$$

Pour évaluer l'effet complet, il convient d'ajouter les $3^{Cal},9$ dégagées lors de l'action initiale de l'eau (p. 411); ce qui a fait en tout dans nos expériences :

$$+23^{Cal},4 \quad à \quad +23^{Cal},9.$$

Sur cette chaleur dégagée, $+18^{Cal}$ environ répondent à la formation (à partir du mélange d'anhydride et d'hydrate humique mis en expérience) du sel monobasique insoluble et stable, c'est-à-dire susceptible de résister à l'action prolongée de l'eau froide. Si tout l'acide humique initial était à l'état d'hydrate, on aurait 4,9 en moins, ce qui ramènera le chiffre à $+13^{Cal},1$: valeur comparable à la chaleur de formation des acétates, benzoates, dans l'état dissous; tandis que l'humate alcalin est insoluble.

Ceci posé, nous avons trouvé $+6^{Cal},0$ pour l'union de ce premier sel avec deux nouveaux équivalents de potasse, en formant le sel tribasique : sel également insoluble, mais moins stable et séparable en alcali libre et sel monobasique, par l'action prolongée de l'eau froide, employée en très grande masse.

Cette formation successive des humates alcalins polybasiques, à valeur thermique et à stabilité corrélative dé-

croissante, n'est pas sans analogie avec celle des phosphates.

Pendant cette réaction, non seulement l'acide humique se change en sels; mais en même temps la partie restée d'abord à l'état d'anhydride fixe de l'eau. Pour évaluer l'effet thermique correspondant, on ajoute aussitôt dans le calorimètre une proportion d'acide chlorhydrique étendu ($HCl = 2^{lit}$), strictement équivalente à la totalité de la potasse successivement mise en jeu. Une expérience préalable nous a prouvé, d'ailleurs, que l'acide chlorhydrique (ou sulfurique) enlève à l'acide humique toute la potasse combinée, sauf une trace négligeable dans les conditions présentes (p. 384).

Si l'acide humique reparaissait sans aucun changement, la somme des quantités de chaleur, dégagées depuis le commencement de l'expérience, devrait être précisément égale à la chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique : soit $+13^{Cal},9$ pour 1 équivalent de potasse (et d'acide), à la température de l'observation. Sinon, la différence mesurera le travail accompli par les changements moléculaires survenus entre l'état initial et l'état final. Or, nous avons trouvé (l'acide humique ayant été délayé à l'avance dans l'eau) :

	Premier essai.	Second essai.
	Cal	Cal
Première action de $\frac{1}{8}K^2O$ définie plus haut	3,10	3,57
Deuxième action de $\frac{2}{8}K^2O$	1,64	1,22
Troisième action de $\frac{1}{8}K^2O$	0,13	0,20
	+ 4,87	4,99
Action de HCl étendu	+ 9,93	9,94
Somme	$+14^{Cal},80$	$14^{Cal},93$

Ce chiffre l'emportant sur $+13^{Cal},9$, il en résulte que l'acide humique employé (mêlé d'anhydride) a pris un état nouveau, en dégageant environ $+1^{Cal},0$. En y joi-

gnant les $+3^{Cal},9$ dégagées dans la réaction de l'eau (p. 412), cela fait en tout : $+4^{Cal},9$ pour 338^{gr} de matière, chiffre qui répond sans doute à sa transformation complète en hydrate normal, $C^{18}H^{6}O^{7}$. Un tiers seulement étant à l'état initial d'anhydride, on voit que l'hydratation d'une molécule d'anhydride dans ces conditions dégage $+14^{Cal},7$, chiffre déjà donné plus haut (p. 412).

Nous avons contrôlé ces résultats par diverses voies, de façon à mesurer l'action prolongée soit de l'eau, soit de la potasse; cette dernière étant employée par fraction, ou en totalité.

2° *Actions des alcalis sur l'acide humique extrait de sa combinaison potassique.* — Nous avons conservé pendant cinq jours l'acide humique, séparé par l'acide chlorhydrique, au contact même de la liqueur renfermant le chlorure de potassium, afin de n'en modifier l'état par aucun lavage ou dessiccation. Puis on lui a fait subir, dans la liqueur même, une nouvelle série de traitements, exactement pareils aux précédents; à cela près que la liqueur initiale était plus étendue, puisqu'elle renfermait les produits de la première série d'action.

On a obtenu cette fois :

	Cal
Avec le 1er équivalent de potasse....	+14,3
» le 2e et le 3e équivalent de potasse....................	+ 4,9
» le 4e équivalent..............	+ 0,8
	$+20^{Cal},0$

Ces valeurs étant divisées par 4, pour être rapportées à la même unité, sont tout à fait comparables à celles de la page précédente.

La chaleur totale rapportée à 1 seul équivalent de potasse est ainsi $\frac{20^{Cal}}{4}$, soit..............................	+ 5,00
On a ajouté 1 équivalent d'acide chlorhydrique, ce qui a dégagé...	+ 9,94
Somme.............	$+14^{Cal},94$

Ce dernier nombre peut être regardé comme identique aux précédents, donnés à la page 416.

Il en résulte que l'acide humique précipité avait repris, pendant les cinq jours de conservation, son état initial, c'est-à-dire reperdu l'eau fixée tout d'abord : sans doute par un phénomène de dissociation progressive.

L'analyse d'un acide ainsi reprécipité, puis séché, a fourni d'ailleurs les mêmes résultats centésimaux que celle de l'acide qui n'avait pas traversé une combinaison potassique (*voir* p. 367-368).

3° *Action prolongée de l'eau.* — On a laissé l'acide humique digérer pendant 48 heures, avec 40 fois son poids d'eau ; puis on l'a traité comme ci-dessus. On a obtenu :

	Cal
1er équivalent de potasse...........	+14,0
2e et 3e équivalent.................	+ 5,3
4e équivalent......................	+ 0,7
	+20Cal,0
La chaleur totale pour 1 seul équivalent de potasse est ainsi..........	+ 5,0
On a trouvé pour l'action finale de 1 équivalent de HCl............	+10,0
	+15Cal,0

Ces nombres, concordant avec les précédents, montrent que l'acide humique en présence de l'eau atteint rapidement son état d'équilibre. Ils vérifient par là même les résultats des expériences précédentes, au double point de vue de l'hydratation momentanée acquise sous l'influence des alcalis, et de l'état déterminé et définitif de dissociation que l'hydrate acide prend avec le temps, au contact de l'eau.

En résumé :

1° L'acide humique est un acide polybasique, susceptible de perdre une partie de son eau d'hydratation par

simple dessiccation, et même au sein de l'eau, dès la température ordinaire, en vertu d'une véritable dissociation.

2° Dans cet état, il s'unit à 3 équivalents de potasse, en formant des sels insolubles : le premier est monobasique, fort stable, formé avec un dégagement de $+18^{Cal}$; c'est-à-dire avec un dégagement comparable à la chaleur de formation des sels alcalins solides produits par les acides minéraux énergiques en solution étendue.

Depuis l'hydrate humique non mélangé d'anhydride, on a trouvé $+13^{Cal},1$; valeur de l'ordre des chaleurs de formation des sels alcalins solubles, au moyen des acides normaux.

Les deux équivalents de base, qui s'unissent ensuite à ce premier sel, en formant un sel tribasique, également insoluble, dégagent beaucoup moins de chaleur; précisément comme il arrive pour les phosphates.

3° Ces matières humiques, comparables à celles du sol, éprouvent ainsi, sous l'influence d'une base, des phénomènes d'hydratation ; puis, par l'action inverse des acides, des effets de déshydratation spontanée, par dissociation : série d'effets capables de constituer un mécanisme en vertu duquel les énergies extérieures seraient continuellement introduites, dans les réactions chimiques accomplies pendant le cours de la végétation naturelle.

4° L'acide humique est formé depuis les sucres avec dégagement de chaleur ; mais ce dégagement ne dépense qu'une portion de l'excès thermique ou énergie emmagasinée dans ces hydrates de carbone, par rapport au carbone et à l'eau, susceptibles d'être formés par leur destruction totale.

Il en résulte que l'acide humique serait formé comme les sucres, depuis le carbone et l'eau avec absorption de chaleur, c'est-à-dire qu'il renferme un excès d'énergie, susceptible d'être dépensé dans le cours des transformations consécutives qui s'opèrent par des actions purement chi-

miques, ou avec le concours des agents microbiens, soit dans le sol, soit au contact du sol et des végétaux.

SUR L'OXYDATION SPONTANÉE DE L'ACIDE HUMIQUE ET DE LA TERRE VÉGÉTALE;

Par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ

Ayant préparé en quantité assez considérable l'acide humique par l'action de l'acide chlorhydrique, soit sur le sucre, soit sur l'amidon, nous avons observé que les échantillons conservés dans des flacons de verre blanc perdaient leur teinte noire du côté exposé à la lumière, même diffuse. La matière prend une teinte jaune, surtout accusée sur les points où elle se trouve en couche mince. La quantité de matière ainsi altérée est faible; les parties attaquées absorbant, comme toujours, les radiations lumineuses actives, et protégeant les parties sous-jacentes contre une action ultérieure de la lumière. Nous avons fait, sur cette oxydation spontanée de l'acide humique, des expériences qui ne sont pas sans intérêt, en raison de leur application à la terre végétale.

En effet, il suffit de placer quelques grammes d'acide humique humecté, répartis à la surface d'un grand flacon, et de les exposer à la lumière solaire, pour voir se développer en peu d'heures une dose notable d'acide carbonique, en même temps que la matière commence à jaunir. On le constate au moyen d'un aspirateur mis en communication avec le flacon, de façon à en déplacer les gaz au moyen d'un courant d'air (privé d'acide carbonique) et à faire barboter ces gaz dans de l'eau de chaux. Il se forme aussi un produit soluble, mais en faible proportion.

Si l'on élimine complètement les gaz du flacon, au moyen

d'un déplacement rapide et suffisamment prolongé, on peut reproduire ensuite l'action. Nous l'avons ainsi répétée à quatre reprises, sur un même échantillon, en prolongeant la réaction durant trois semaines. Elle a toujours eu lieu avec formation d'acide carbonique; mais, même au bout de ce temps, nous n'avons pu réussir à la pousser jusqu'au bout.

Cette oxydation ne s'étend pas à l'azote de l'air, aucune trace d'acide azotique n'ayant pu être constatée; contrairement à ce que l'un de nous a observé dans l'oxydation de l'éther. La matière brune n'avait pas non plus fixé d'azote.

La même expérience réussit avec l'acide brun que l'on obtient, en traitant la terre végétale à froid par une solution étendue de potasse et précipitant, à l'aide d'un acide, la liqueur filtrée. Cet acide brun renferme un peu d'azote; mais il est analogue, en somme, à l'acide humique précédent. Il absorbe de même l'oxygène libre, sous l'influence de la lumière de l'air, en formant de l'acide carbonique et une matière jaune. Seulement l'action est plus lente : probablement parce que le produit a déjà éprouvé un commencement d'oxydation, pendant sa préparation, sous les influences simultanées de l'air et de la potasse.

Quoi qu'il en soit, il donne lieu à la même réaction essentielle que l'acide humique artificiel, en présence de l'oxygène et avec le concours de la lumière.

On voit par ces observations que les matières brunes constitutives de la terre végétale et leurs analogues ont la propriété de s'oxyder directement, en fournissant de l'acide carbonique et en tendant à se décolorer, sous l'influence de l'air et de la lumière solaire.

Ce sont là des réactions purement chimiques, accomplies en dehors de l'influence des microbes, auxquels on a souvent attribué d'une façon exclusive la formation de l'acide carbonique aux dépens de la terre végétale.

Quoique le fait même de cette influence ne puisse être révoqué en doute, on voit qu'elle n'est pas indispensable; car ici nous opérons sur des produits préparés ou extraits au moyen des acides ou des alcalis, et dans lesquels on ne saurait soupçonner la présence des êtres vivants de la terre.

Les matières humides peuvent donc et doivent même s'oxyder directement, toutes les fois qu'elles subissent les actions simultanées de l'oxygène et de la lumière, et ces actions sont rendues plus intenses, en raison des façons données au sol par la culture, de sa division et de son ameublissement à l'aide de la bêche et de la charrue. Ces oxydations paraissent de nature à rendre les matières humiques plus aptes à être assimilées par la végétation, à laquelle elles concourent. Mais aussi les mêmes actions tendent à déterminer la destruction plus rapide des principes organiques de la terre végétale, soit sous l'influence de la végétation elle-même, soit avec le concours des microbes, qui est incontestable, soit, par voie purement chimique, lorsque la terre est simplement exposée à la lumière. Il est facile, en effet, de constater l'appauvrissement du sol dans les surfaees nues exposées à la lumière, lesquelles se décolorent, émettent de l'acide carbonique et donnent lieu à la formation de composés solubles, susceptibles d'être entraînés ensuite par les eaux météoriques, dans les champs livrés à la culture, aussi bien que dans les flacons de nos laboratoires.

Cette élimination progressive des matières humiques du sol explique la nécessité de leur régénération incessante, tant par la décomposition des plantes mortes, que par l'addition du fumier. L'ensemble du sol arable se comporte ainsi comme un être vivant, soumis à une destruction et à un renouvellement perpétuels.

RECHERCHES SUR LA DISSOCIATION DES HYDRATES SALINS ET DES COMPOSÉS ANALOGUES;

PAR M. H. LESCŒUR.

CINQUIÈME MÉMOIRE [1].

DISSOCIATION DES BICARBONATES ALCALINS.

1. La dissociation des bicarbonates de potasse et de soude a fait l'objet de nombreux travaux concernant, les uns les sels humides ou leur dissolution, les autres les sels secs. H. Rose, en 1835, observa la décomposition des bicarbonates en solution [2]. Magnus, en 1857, vit qu'un courant de vapeur d'eau transforme rapidement les bicarbonates en carbonates neutres [3].

Marchand, en 1845, étudia le genre de décomposition qu'occasionne dans les solutions des bicarbonates le passage d'un courant d'air [4]. Il trouva qu'un courant d'air humide dirigé dans une solution saturée à 0° enlève de l'acide carbonique, et qu'au bout de quelque temps la solution renferme du sesquicarbonate. En élevant la température à 38° et en faisant passer de nouveau un courant d'air, il se produit une nouvelle déperdition d'acide carbonique.

Ces faits ont été partiellement confirmés, en 1867, par M. Gèrnez et rapportés aux phénomènes de dissociation [5].

---

[1] H. LESCŒUR, *Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 378; t. XIX, p. 35 et 533, et t. XXI, p. 511).

[2] H. ROSE, *Sur la combinaison des alcalis avec l'acide carbonique* (*Annales de Poggendorff, t.* XXXIV, p. 149).

[3] MAGNUS, *Sur les gaz contenus dans le sang, oxygène, azote et acide carbonique* (*Annales de Poggendorff,* t. XL, p. 590).

[4] MARCHAND, *De l'action de l'oxygène sur le sang* (*Journal de Chimie pratique,* t. XXXV, p. 389).

[5] D. GERNEZ, *Influence d'un courant de gaz sur la décomposi-*

M. Dibbits, en 1874, a donné sur cette question un Mémoire important (¹). Il montre que la décomposition des bicarbonates exposés à l'air est limitée par la formation, à la surface du liquide, d'une couche gazeuse riche en acide carbonique, qui s'oppose à la décomposition ultérieure du sel. L'ébullition, le renouvellement de la couche gazeuse par un courant d'air, le voisinage d'une solution de soude caustique, permettent à la décomposition de se poursuivre. Le bicarbonate se transforme alors complètement en carbonate neutre.

Les cristaux humides des bicarbonates éprouvent semblablement un commencement de décomposition et s'entourent d'une couche de carbonate neutre.

On ne peut avoir ces composés secs et purs que par dessiccation dans une atmosphère d'acide carbonique. Voici d'après Dibbits la force élastique du gaz carbonique émis par la solution saturée de bicarbonate de soude entre 15° et 50°:

	Millimètres de mercure.		Millimètres de mercure.
15°	120	40°	356
30°	212	50°	563

Cependant, d'autres observateurs, étudiant la décomposition des bicarbonates secs arrivaient à des résultats tout opposés.

D'après Rieuschwich, la dissociation du bicarbonate de soude ne s'effectuerait pas au-dessous de 60°.

M. Armand Gautier a vu que ce sel n'éprouvait aucune altération à 20° dans le vide. Sa décomposition ne com-

---

tion des corps (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 606).

(¹) DIBBITS, *Sur la solubilité et la dissociation des bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque* (*Journal de Chimie pratique*, 2ᵉ série, t. X, p. 417).

mencerait qu'à une température plus élevée. Elle est totale à 100° [1].

Il résulte donc clairement des travaux antérieurs que la décomposition des bicarbonates dissous diffère entièrement de la décomposition des mêmes sels solides. La première est liée à la question de l'état des sels en dissolution et n'est sans doute qu'une manifestation d'un équilibre complexe, de la nature des équilibres qui président aux réactions éthérées et dont M. Berthelot a généralisé l'idée dans la Mécanique chimique.

La seconde est véritablement un phénomène de dissociation proprement dite. C'est de celle-ci seulement qu'on s'occupera ici.

2. *Méthode d'analyse.* — On peut doser simultanément l'eau, l'acide carbonique séparable par la chaleur et le carbonate neutre fixe. Un poids connu du produit, dans une nacelle de platine tarée, est chauffé dans un tube de verre vert traversé par un courant d'air sans humidité ni acide carbonique.

L'eau dégagée est retenue par de la ponce sulfurique placée dans un tube en U, l'acide carbonique par une solution de potasse contenue dans un tube de Liebig, enfin un tube témoin renfermant de la potasse caustique en morceaux assure la parfaite absorption. La marche d'une opération ne diffère pas de l'analyse organique élémentaire.

On peut, dans la plupart des cas, obtenir des résultats suffisamment exacts en opérant comme il suit avec une liqueur titrée d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique.

Le carbonate est dissous dans une assez grande quantité d'eau froide privée d'acide carbonique. On ajoute une goutte de phénol-phtaléine et l'on fait couler l'acide titré jusqu'au moment où disparaît la coloration rose. Soit *m*

---

[1] A. Gautier, *Décomposition des bicarbonates alcalins humides ou secs sous l'influence de la chaleur et du vide* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIII, p. 275).

le nombre de centimètres cubes qui ont été nécessaires. On ajoute alors quelques gouttes d'orangé n° 3 et l'on fait de nouveau couler l'acide titré jusqu'à coloration rose persistante.

Soit n le nombre total de centimètres cubes employés. Le quotient $\frac{2n-m}{n}$ mesure l'indice d'acidité du sel employé; c'est-à-dire le rapport entre l'acide carbonique total et l'acide carbonique du sel neutre.

3. *Dissociation du bicarbonate de soude pur.* — On prépare le bicarbonate de soude pur en dirigeant un courant d'acide carbonique dans une solution froide et saturée de carbonate de soude.

Le précipité recueilli, essoré, est desséché dans un courant de gaz carbonique sec. Il présente, comme on peut le voir par l'analyse qui suit, la composition du bicarbonate pur :

	Théorie.		
Carbonate neutre de soude.......	53	63,2	63,5
Acide carbonique dissociable......	22	26,2	27,0
Eau..........................	9	10,6	9,5
	84	100,0	100,0

Ce sel ne se dissocie pas à la température ordinaire. Placé pendant un mois dans une atmosphère desséchée par de la baryte caustique, son poids est demeuré sans changement.

A 100° il s'est dissocié régulièrement de la façon suivante :

		Tension (mercure).
		mm
Bicarbonate de soude pur (indice d'acidité, 2), environ.		320
Sel partiellement décomposé	....	305
»	Indice d'acidité, 1,60....	310
»	....	311
»	Indice d'acidité, 1,21....	311
»	....	307
»	....	272
»	....	146
»	....	51

Il reste du carbonate neutre sensiblement pur.

La décomposition du bicarbonate de soude s'effectue donc directement en carbonate neutre, sans formation d'aucun composé intermédiaire.

On s'attendait à rencontrer le sesquicarbonate dans les produits de cette décomposition. Il est clair que ce corps, en supposant qu'il existe, ne se forme pas dans ces circonstances.

Le bicarbonate de soude présente les tensions de dissociation suivantes en fonction de la température :

°	mm	°	mm
55 environ....	19	80 environ....	70
60...........	25	90...........	125
70...........	43	100..........	310

4. *Dissociation du carbonate de soude $\frac{4}{3}$ acide.* — Les conditions de préparation de ce composé ont été indiquées par M. de Mondésir [1].

Le produit que j'ai employé était en petits cristaux prismatiques, perdant 1,3 pour 100 de leur poids par exposition sur l'acide sulfurique (eau hygroscopique) et 29,5 pour 100 par calcination. Il contenait une trace de sel marin. Le rapport entre l'acide carbonique total et l'acide carbonique du sel neutre (indice d'acidité) a été trouvé égal à $\frac{39,4}{30}$; soit très sensiblement $\frac{4}{3}$.

Sa composition correspond à celle d'un carbonate $\frac{4}{3}$ acide, hydraté, ainsi qu'on le voit par l'analyse qui suit :

	Théorie.		
$NaOCO^2$.......	53	70,3	70,5
$\frac{1}{3}CO^2$..........	7,3	9,7	10,0
$\frac{5}{3}HO$...........	15	20,0	19,5
	75,3	100,0	100,0

Ce sel ne se dissocie pas à la température ordinaire.

---

[1] P. DE MONDÉSIR, *Sur la reproduction d'un carbonate de soude nommé* urao *ou* trona (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 1505; 1887).

A 100°, on a observé la série des tensions suivantes :

	mm
$NaO\,CO^2, \frac{1}{3}CO^2, \frac{5}{3}HO$ environ..............	500
Sel précédent partiellement dissocié........	497
»	492
»	497
»	498
La presque totalité de l'eau est partie........	184
»	180
»	180
»	181
»	184
»	182
»	52

Le résidu est sensiblement du carbonate neutre.

Deux périodes sont évidentes dans la dissociation de ce composé :

1° Dans une première période, l'eau de cristallisation s'en va avec une petite portion de l'acide carbonique;

2° Dans une seconde phase, le carbonate déshydraté perd son acide carbonique et se transforme en carbonate neutre.

Il y a donc deux composés définis distincts :

L'un contenant de l'eau de cristallisation,

$$NaO\,CO^2, \frac{1}{3}CO^2 \frac{5}{3} HO.$$

L'autre, anhydre, dont l'existence définie est certaine, mais dont la composition ne peut être déduite de cette expérience, parce qu'il se trouve déjà partiellement dissocié à la fin de la déshydratation, quand il se montre avec sa tension prepre. Tout donne à penser que sa constitution diffère de celle du composé précédent uniquement par la perte de l'eau de cristallisation.

5. *Dissociation du bicarbonate de soude du commerce.* — Mes premiers essais ont été faits avec du bicarbonate de soude fourni par le commerce.

Voici la composition que présentaient deux échantillons :

	Théorie.		(a).	(b).
Carbonate neutre de soude...	53	63,2	67,5	60,9
Acide carbonique dissociable.	22	26,2	11,9	24
Eau........................	9	10,6	20,6	15,1
	84	100,0	100,0	100,0

On est tenté de considérer ces composés comme des mélanges de bicarbonate de soude normal, avec des proportions plus ou moins fortes de carbonate neutre hydraté. On va voir que leur constitution peut être plus complexe.

On a soumis à l'action du gaz carbonique sec 10^{gr} du produit (*a*). On a noté la succession des poids suivants :

	gr		gr
Après 1 jour...	9,85	Après 5 jours...	9,90
» 2 jours..	9,57	» 8 » ...	9,90
» 4 » ..	9,85		

On voit qu'il y a d'abord diminution de poids indiquant une déshydratation, puis une augmentation correspondant évidemment à une fixation d'acide carbonique. On voit également que le produit final présente, à $0^{gr},1$ près, le poids du produit initial, ce qui eût conduit, sans les pesées intermédiaires, à penser qu'il ne s'était produit aucune modification dans la masse, résultat erroné.

Le produit analysé en ce moment présente la composition suivante :

	Théorie.		
Carbonate neutre de soude...	53	63,2	68,3
Acide carbonique dissociable.	22	26,2	19,6
Eau........................	9	10,6	12,1
	84	100,0	100,0

On ne voit pas pourquoi la bicarbonatation ne va pas jusqu'au terme, ni pourquoi l'eau se trouve partiellement retenue.

Cette expérience s'accorde mal avec l'hypothèse de la

constitution simple que nous supposons au produit. L'étude de la dissociation va nous éclairer davantage.

A 100°, la tension de dissociation est supérieure à la pression atmosphérique. On a dû se servir, pour la mesure, du baromètre à exhaustion modifié pour les tensions voisines de 760. Les tensions se sont succédé dans l'ordre suivant :

	mm
$NaO,CO^2 + 0,83 CO^2HO +$ aq., environ..	853
»	797
»	827
»	785
»	586
»	188
»	184
»	184
»	194
»	198
»	184
»	42

L'émission de la vapeur ne se fait plus que lentement.
Le résidu est sensiblement neutre.

Les tensions voisines de 800mm s'établissent avec lenteur. Il ne faut pas moins de 3 ou 4 jours d'une température constante de 100° pour obtenir l'équilibre.

L'émission de la vapeur suit une marche particulière.

La chute du niveau, d'abord rapide jusqu'à 300mm environ, subit un temps d'arrêt. Elle reprend ensuite, lentement d'abord, puis plus vite jusqu'à son terme.

Voici une expérience :

		mm
Valeur de la tension après	3 heures..............	303
»	6 »	305
»	1 jour.................	314
»	2 jours................	358
»	4 »	797
»	5 »	789

Il m'a, de plus, semblé que l'équilibre final s'obtenait plus rapidement à mesure que la proportion du sel dissocié augmentait.

Les tensions voisines de 200^{mm} s'établissent, au contraire, d'une façon nette et rapide.

On voit dans la succession des tensions deux états d'équilibre distincts.

L'un de ces états, caractérisé par une tension de 184^{mm} pour la température de 100°, se rencontre également dans la dissociation du carbonate acide de M. de Mondésir.

Il paraît correspondre à l'existence définie d'un carbonate $\frac{4}{3}$ acide. Quant à l'autre état d'équilibre, caractérisé par une tension de 800^{mm} environ pour la température de 100°, il ne peut représenter la dissociation du bicarbonate normal, celui-ci présentant, à cette température, une tension de 310^{mm} environ. Il correspond sans doute à un phénomène plus complexe, à la décomposition du bicarbonate de soude par le carbonate hydraté.

L'analyse du phénomène nous montre, en effet, un premier système de tensions, tendant à s'établir à 300^{mm} environ, qui correspondrait à la dissociation proprement dite du bicarbonate de soude.

A cet état succède la décomposition du bicarbonate, phénomène d'un autre ordre qui se produit avec une grande lenteur et serait dû à la juxtaposition du carbonate hydraté.

Le carbonate $\frac{4}{3}$ acide qui se montre ainsi dans la dissociation du bicarbonate de soude du commerce y préexistait, et sa présence explique les anomalies précédemment observées dans l'absorption de l'acide carbonique.

La constitution du bicarbonate de soude du commerce serait donc assez complexe.

6. *Dissociation du bicarbonate de potasse.* — Le bicarbonate de potasse pur se prépare comme le sel correspondant de soude. Le produit que j'ai employé présentait la composition suivante :

	Théorie.	
Carbonate neutre de potasse....	69	69,0
Acide carbonique dissociable....	22	22,5
Eau..........................	9	8,5
	100	100

On a d'abord constaté que ce sel se dissociait au-dessous de 100°, mais fort lentement. La dissociation devenait sensible à 110° et au-dessus.

Les tensions à 110° se sont succédé dans l'ordre suivant :

	mm
KO, CO^2, CO^2HO, environ..........	120
»	105
»	98
»	100
»	98
»	102
»	97
»	100
»	10

Le résidu est neutre.

On voit donc que le bicarbonate de potasse, en se dissociant, se transforme directement en carbonate neutre, sans former de composés intermédiaires. Sa tension de dissociation varie à peu près comme il suit entre 85° et 127° :

°	mm	°	mm
85	25	110	100
90	36	120	150
100	65	127	198

En résumé, les bicarbonates de potasse et de soude secs se décomposent aux environs de 100°, en suivant les lois de la dissociation. Un carbonate d'un autre type, le carbonate $\frac{4}{3}$ acide de soude, se dissocie également comme un composé défini distinct.

Nous n'avons trouvé aucun indice des sesquicarbonates des anciens chimistes. Ces composés, en supposant qu'ils existent, ne se forment pas, comme on le croyait, dans la dissociation ménagée des bicarbonates.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU TITANE;

PAR M. L. LÉVY.

INTRODUCTION.

Historique. — William Mac Gregor a, le premier, entrevu le titane; pasteur de la paroisse de Menachan, village du Cornwall, il avait, en 1790 ([1]), dans le ruisseau de Gonhilly, qui arrose cette localité, trouvé un sable en grains noirs, comparables à ceux de la poudre, duquel il retira de l'oxyde de fer et l'oxyde d'un radical nouveau qu'il essaya d'isoler. Sans avoir réussi, il dut abandonner cette étude; mais profondément convaincu de l'existence d'un métal particulier dans le sable du Gonhilly et, par suite, voyant dans celui-ci une espèce minéralogique non encore rencontrée, il le nomma *ménachanite*, pour en rappeler le lieu d'origine.

En 1794, Klaproth ([2]), l'inventeur de la zircone, de la cérite et de l'urane, considéra le schorl rouge de Boirik, en Hongrie, comme l'oxyde d'un métal hypothétique, le titanium ou titane, que Vauquelin et Hecht ([3]), à la fin de 1795, crurent avoir extrait par réduction du rutile de Saint-Yrieix, dont ils avaient montré l'analogie avec le schorl rouge.

Quelques mois plus tard, en 1796, Kirwan ([4]), dans la

([1]) MAC GREGOR, *Journal de Physique*, t. XXIX et XL, p. 70 et 152.

([2]) KLAPROTH, *Mémoires*, traduction française, t. II, p. 70. *Voir* également son *Dictionnaire chimique*.

([3]) VAUQUELIN et HECHT, *Journal des Mines*, n° 15.

([4]) Cette deuxième édition en 2 volumes n'a pas été traduite; la première, en un seul volume, a été traduite par Gibelin. Certains Mémoires de Kirwan ont été traduits par Mme Lavoisier.

deuxième édition de sa *Minéralogie*, émit une opinion que Klaproth, l'année suivante, ne tarda pas à corroborer. Ayant en effet répété l'expérience de Mac Gregor, il vérifia l'identité de son oxyde avec celui que le chimiste anglais avait retiré du ménachanite; de ce fait, ce dernier devint le fer titané; et comme ce minéral est souvent mêlé à l'oxyde de fer, le titane de Vauquelin et Hecht se trouve, ainsi que Wollaston (1) l'a montré en 1822, dans les scories des hauts fourneaux.

Dès cette époque, il semble donc établi que le rutile est l'oxyde d'un métal, le titane; celui-ci s'obtient par la réduction de son oxyde soumis à l'action simultanée du charbon et de la chaleur. Cette idée fausse a été longtemps admise, mais sans diminuer la précision des anciens travaux sur les dérivés du titane, qui, à cette époque, avaient toujours pour matière première l'oxyde naturel, et les résultats acquis par les Rose (2), les Ebelmen (3) et tant d'autres sont encore tenus à juste titre pour absolument exacts : ainsi Rose transforme le rutile, c'est-à-dire l'oxyde de ce radical appelé *titane*, en sulfure; il se trompe en réalité sur la nature même du métal, et cependant il n'en obtient pas moins une substance qui est au rutile ce que, par exemple, le sulfure d'étain est à l'acide stannique, ce que le sulfure de magnésium est à la magnésie. Supposons, au contraire, qu'il ait voulu faire le sulfure de titane à l'aide du soufre et du soi-disant métal, il est clair que le produit résultant n'eût pas été le corps cherché.

---

(1) WOLLASTON, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXV, p. 415.

(2) ROSE, *Annales de Poggendorff*, t. III, p. 163; t. V, p. 47; t. XII, p. 492; t. XV, p. 145; t. XVI, p. 57; t. XXIV, p. 141; t. XLII, p. 527. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 176; t. XV, p. 290; t. XX, p. 257.

(3) EBELMEN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XX, p. 386. — *Comptes rendus*, 1851, t. XXXII, p. 230 et 711; t. XXXIII, p. 525.

C'est à Wöhler ([1]), que revient l'honneur, non seulement d'avoir montré la véritable nature de la matière regardée jusqu'à lui comme le titane, et dont il fit un azotocyanure, mais encore d'avoir, en collaboration avec H. Sainte-Claire Deville, isolé ce métal et fourni, par conséquent, une base sérieuse aux recherches ultérieures, qui ont pu dès lors s'étendre à l'histoire tout entière de ce corps simple.

Au point de vue de la classification, M. Marignac ([2]) a puissamment contribué, par ses mesures cristallographiques des fluosels, à classer le titane dans la famille du carbone; MM. Friedel et Guérin ([3]) ont de leur côté, par l'étude de dérivés du trichlorure, mis en évidence une certaine parenté du titane et du fer.

La revision des composés déjà connus, la description d'espèces inédites a pris également, depuis les Mémoires de Wöhler et de H. Sainte-Claire Deville, une grande importance. M. Hautefeuille ([4]), dans sa thèse, a indiqué la préparation de nombreux titanates; M. Friedel, tantôt aidé par M. Guérin, tantôt par M. Crafts ([5]), a publié ses résultats sur les azotures et sur plusieurs produits organiques.

Dans cette voie, il a été suivi par M. Demarçay ([6]), qui

([1]) Wöhler, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, p. 175. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIII, p. 248. — *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 16.

([2]) Marignac, *Annales des Mines*, 5e série, t. XV, p. 225, etc.

([3]) Friedel et Guérin, *Comptes rendus*, t. LXXI, p. 889; t. LXXXII, p. 509, 972; t. LXXXIII, p. 505. — *Bulletin Soc. chim.*, t. XXI, p. 145 et 241; t. XXIII, p. 289.

([4]) Hautefeuille, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 129. — *Annales de l'École Normale supérieure*, 1878. — *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 509.

([5]) Friedel et Crafts, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XIV, p. 98.

([6]) Demarçay, *Bulletin de la Société chimique*, t. XX, p. 127. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 51.

a formé quantité de combinaisons moléculaires du chlorure de titane avec les éthers.

D'autre part, la généralisation de leurs expériences sur le silicium a conduit MM. Troost et Hautefeuille à la découverte de nouveaux composés du titane ([1]); car c'est en recherchant l'action de la chaleur et de l'oxygène sur le seul oxychlorure de titane alors connu que ces deux savants en ont trouvé quelques autres dont un solide.

Enfin, je ne veux pas terminer ce rapide historique sans dire que la reproduction artificielle des cristaux naturels titaniques a été réalisée par presque tous ceux qui se sont signalés dans cette branche si difficile de la science : H. Rose, Ebelmen, de Senarmont ([2]), H. Sainte-Claire Deville ([3]), Caron ([4]), MM. Daubrée ([5]), Hautefeuille, Friedel et Guérin, ont tous participé à ces recherches, qui offrent un intérêt égal pour le chimiste et pour le géologue.

Tel est dans ses grandes lignes l'exposé de nos connaissances sur le titane. Malgré les nombreuses recherches qui ont eu ce métal pour objet, certains points de son histoire sont encore obscurs. Le titane peut-il cristalliser? Ses combinaisons appartiennent-elles toutes aux types $TiCl^2, Ti^2Cl^6, TiCl^4$? Est-il possible d'obtenir une série complète de composés organiques semblables à ceux du silicium? Autant de problèmes que je me suis efforcé de résoudre.

([1]) Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 563.

([2]) De Senarmont, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXII, p. 129; 1851.

([3]) H. Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus*, t. LIII, p. 161.

([4]) H. Sainte-Claire Deville et Caron, *Comptes rendus*, t. LIII, p. 163.

([5]) Daubrée, *Comptes rendus*, t. XXIV, p. 222; t. XXIV, p. 227, t. XXXIX, p. 13.

Mes travaux seront exposés dans l'ordre suivant :

TITRE I. — *Recherches sur le titane cristallisé.*

Chapitre I. Action du chlorure de titane sur les métaux.

Chapitre II. Action dissolvante des métaux sur le titane amorphe.

TITRE II. — *Composés dérivés de l'acide titanique.*

Chapitre I. Peroxyde de titane.

Chapitre II. Titanates de zinc.

TITRE III. — *Composés dérivés du chlorure* $TiCl^4$.

Chapitre I. Recherches sur le titanéthyle.

Chapitre II. Titanates de phénols.

TITRE IV. — *Étude du titane au point de vue de l'analyse.*

Chapitre I. Nouveaux réactifs du titane.

Chapitre II. Dosage.

Conclusions.

TITRE I.

RECHERCHES SUR LE TITANE CRISTALLISÉ.

Jusqu'à présent, le titane cristallisé est resté inconnu; j'ai institué pour l'obtenir deux séries d'expériences basées sur des principes différents :

1° Action du chlorure de titane sur les métaux;

2° Action dissolvante des métaux en fusion sur le titane amorphe.

Seule, la première de ces méthodes m'a donné du titane cristallisé, d'ailleurs avec des rendements très faibles.

De la deuxième j'ai obtenu la formation d'un alliage défini de titane et d'aluminium.

CHAPITRE I.

ACTION DU CHLORURE DE TITANE SUR LES MÉTAUX.

1. MM. Troost et Hautefeuille ([1]) ont préparé du silicium cristallisé en faisant agir le chlorure sur du silicium fondu.

Dans cette opération, aux régions les plus chaudes de l'appareil, le tétrachlorure de silicium se dissocie en trichlorure et en chlore; ce gaz, sous l'influence du silicium, passe lui-même à l'état de trichlorure, lequel aux parties relativement moins chaudes se dissocie en tétrachlorure et en silicium qui cristallise. Le fait s'explique par l'existence, pour le trichlorure de silicium, d'un maximum de tension de dissociation qui correspond à la température la plus basse de l'appareil, de sorte que ce corps peut se former à une température élevée et se détruire à une température inférieure.

2. J'ai réalisé la même expérience avec le chlorure de titane et le titane amorphe ([2]).

L'appareil employé se compose :

A. D'un système producteur d'hydrogène comprenant :

a. Un appareil continu à hydrogène;
b. Un barillet contenant de l'amiante pour retenir la plus grande partie de l'eau entraînée;
c. Un flacon laveur à permanganate acide;
d. Un flacon laveur à permanganate alcalin;
e. Un flacon laveur, rempli d'une solution alcaline de sulfate de protoxyde de fer : cette substance retient l'oxygène que les flacons à permanganate dégagent souvent;
f. Un flacon à acide sulfurique pour retenir l'eau provenant de ces flacons laveurs;

([1]) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VII.
([2]) LUCIEN LÉVY, *Comptes rendus*, 1890.

g. Un tube en U rempli de sulfate de cuivre en cristaux;
h. Un flacon à acide sulfurique bouilli;
i. Une éprouvette pleine de chlorure de calcium desséché;
j. Deux tubes en U contenant de la ponce sulfurique;
k. Un tube en U rempli d'anhydride phosphorique.

B. D'un barboteur, dans lequel on place le chlorure de titane. Ce barboteur, posé sur un bain de sable légèrement chauffé, met en relation l'appareil à hydrogène avec le tube à réaction. Comme il est nécessaire, au commencement de l'expérience, de chasser l'air sans faire passer de chlorure, et, à la fin, de chasser le chlorure en excès et de faire circuler l'hydrogène pendant tout le refroidissement, le barboteur a la forme suivante : une ampoule, dans laquelle plonge jusqu'au fond le tube d'entrée de l'hydrogène, reçoit le chlorure de titane; le tube de sortie prend naissance à la partie supérieure, dans le voisinage du tube d'entrée. Deux ajutages coudés, l'un à droite, l'autre à gauche, et terminés par des olives, sont soudés, le premier sur le tube d'entrée, le second sur le tube de sortie; leurs extrémités sont placées vis-à-vis l'une de l'autre et sont reliées par un tube de caoutchouc sur lequel peut agir une pince à vis. Celle-ci est-elle fermée, l'hydrogène passe dans le barboteur; est-elle au contraire ouverte, l'hydrogène, arrêté par la colonne de chlorure de titane, passe par la voie qui lui offre le moins de résistance, c'est-à-dire par les deux ajutages, et ne se sature plus de vapeurs de chlorure.

C. D'un tube en porcelaine de Saxe, vernissé intérieurement et extérieurement. Ce tube est brasqué dans un tube en terre à l'aide d'un mélange formé de 1 volume de rutile pulvérisé et de 3 volumes de poussier de charbon; cette brasque retient l'azote de l'air.

Le tube est fermé aux deux extrémités par des bouchons de caoutchouc, celui d'entrée fixé sur la branche

de sortie du barboteur, le deuxième réuni à un tube de dégagement qui s'enfonce dans une éprouvette de mercure par une partie très évasée, de manière à ne point être obstrué par le dépôt abondant d'acide titanique dû à l'action de l'humidité de l'air sur le chlorure de titane qui se dégage.

Dans ce tube, on place une nacelle de graphite contenant le titane et deux tampons d'amiante qui empêchent les courants de gaz chauds, qui égaliseraient la température intérieure.

D. D'un fourneau à air dans lequel le tube précédent est chauffé par un mélange à parties égales de charbon de cornue et d'anthracite. Celui-ci, employé seul, a l'inconvénient d'encombrer le cendrier; l'autre combustible chauffe trop : de sorte que les extrémités du tube ne restent pas assez froides pour satisfaire aux conditions imposées par la théorie de l'expérience.

3. Dans cette préparation, il ne faut pas chauffer plus qu'il n'est dit, car alors on retrouverait surtout du trichlorure en cristaux violets. Il faut éviter aussi toute trace d'air, qui donnerait des azotures; en particulier, au commencement de l'expérience, le complet déplacement de l'atmosphère du tube est indispensable et cela demande un courant d'hydrogène prolongé six ou sept heures. Enfin le barboteur et le tube doivent être préalablement desséchés par un séjour dans une étuve.

L'opération est conduite ainsi : On serre la pince du barboteur et l'on met l'appareil à hydrogène sous pression; le gaz se rend directement dans le tube, le dessèche et en chasse l'air. Après deux ou trois heures, on desserre la pince du barboteur; l'hydrogène déplace à partir de ce moment l'air contenu dans ce vase, et entraîne avec lui du chlorure; mais cela est sans inconvénient, puisque le tube est alors desséché.

Lorsque toute trace d'air a disparu de l'appareil, on allume et on ferme la pince. Le chlorure de titane passe

alors sur le métal chauffé. Après quatre ou cinq heures, on étouffe le feu, on rouvre la pince et on laisse circuler l'hydrogène jusqu'à refroidissement complet.

4. Dans le tube, on trouve sur les tampons d'amiante un fort dépôt de titane amorphe, ce qui prouve bien que la théorie de la réaction est la même que celle de l'expérience de MM. Troost et Hautefeuille. Sur la paroi, on constate la présence de trichlorure cristallisé et d'un léger miroir de titane. Enfin le métal resté dans la nacelle porte quelques petits cristaux très brillants en quantité trop faible pour être recueillis.

5. Cette expérience est sans doute intéressante, mais en définitive elle ne conduit pas au résultat pratique désiré; à savoir, la cristallisation du titane.

On a substitué, dans cette opération, au titane divers autres métaux et, parmi les plus usuels, le fer et l'antimoine sont les seuls qui ne réagissent pas.

6. Le magnésium et l'étain ont donné, outre de petits cristaux octaédriques, du chlorure de magnésium ou d'étain au minimum, qui formaient bourrelets dans le tube. Cela tient à ce que la dissociation de ces deux chlorures n'a pas lieu à une température plus basse que celle de leur formation.

L'aluminium fournit aussi quelques cristaux blancs et du chlorure d'aluminium; de plus, dans les culots d'aluminium en excès se trouvent des paillettes de l'alliage qui sera décrit plus loin.

Le cuivre et le plomb ont également donné quelques cristaux.

7. Le titane est voisin du charbon, il était donc naturel d'essayer l'expérience avec ce corps, le silicium et le bore. Ce dernier donne quelques cristaux; le charbon (graphite ou charbon de sucre) produit beaucoup de titane amorphe, mais seulement sous cette forme. Le silicium, au contraire, est recouvert de nombreux cristaux blancs, et le

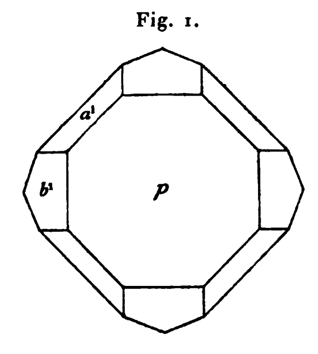
tube est tapissé d'un dépôt cristallin abondant. Dans cette expérience, le chlorure de titane doit donner naissance à du trichlorure de silicium. Mais ici la température est plus élevée que dans l'expérience de MM. Troost et Hautefeuille : le trichlorure de silicium ne peut donc pas se dissocier et, comme il est très volatil, il se dégage avec l'excès de chlorure de titane. On peut le constater ainsi : le gaz sortant de l'appareil est reçu dans de l'eau légèrement acidulée, qu'on porte ensuite à l'ébullition en l'additionnant de temps en temps d'eau oxygénée. Un trouble subsiste qui ne peut être que de la silice, vu la solubilité de l'acide titanique dans ces conditions.

8. Quoique les cristaux obtenus avec le silicium aient seuls été en quantité suffisante pour l'analyse, je pense que les cristaux obtenus avec les autres métaux sont de la même nature.

C'est ce qui semble résulter de l'étude de leur forme cristalline, dont M. Richard, préparateur à l'École des Mines, a bien voulu se charger; qu'il en reçoive ici tous mes remerciements.

A. *Cristal provenant du silicium.* — Cube avec les faces a et b^1 (*fig.* 1).

Fig. 1.



On a mesuré

pb^1 .... 134°35

(au lieu de 135°).

B. *Cristal provenant du magnésium.* — Octaèdre modifié sur les arêtes par les faces du cube.

C. *Cristal provenant de l'aluminium.* — Cube avec b^1.

On a mesuré

pb^1 .... 135°

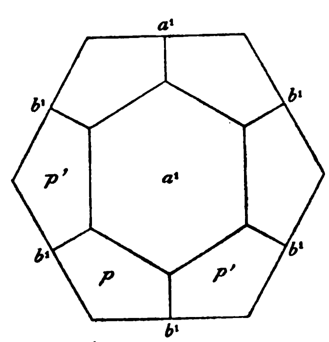
D. *Cristal provenant du bore.* — Cube avec b^1.

E. *Cristaux provenant de l'étain :*

1° Cristaux simples : cubes avec a^1 et b^1;

2° Macles dont le plan d'hémitropie était une des faces de l'octaèdre. Ceci explique pourquoi beaucoup de cristaux présentent

Fig. 2.



une face hexagonale autour de laquelle sont placées six faces de contour pentagonal formées par les faces p et p' des deux cubes (*fig.* 2).

On a trouvé

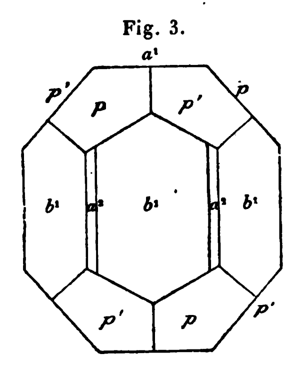
$b^1 b^1$	120°
$b^1 p'$	135°
$b^1 p$	135°
$p'p'$	90°

On a constaté que les faces $b^1 p' p' b^1$ sont en zone, de même que les faces $b^1 p p b^1$.

Sur cette même macle, on a trouvé des faces a^2 qui forment des faces tangentielles aux arêtes d'intersection des faces b^1 (*fig.* 3).

F. *Cristaux provenant du cuivre.* — On a trouvé des cristaux simples et une macle analogue à la précédente (*fig.* 3).

Fig. 3.



On a mesuré

pb^1 .... 134°28′

9. *Propriétés.* — Le corps blanc d'acier obtenu par le silicium est très dur, peu attaquable par les réactifs. C'est ainsi que le chlore ne l'attaque presque pas et que le mélange d'oxygène et d'acide chlorhydrique ne le fait augmenter de poids que dans une proportion insensible, du moins à la température de la grille à gaz.

L'oxygène le transforme en acide titanique sous l'influence de la chaleur dégagée dans le four Forquignon. L'acide fluorhydrique le dissout, la potasse fondante l'attaque avec production de lumière et dégagement d'un gaz combustible qui ne réduit pas le sulfate de cuivre.

10. *Analyse.* — Deux méthodes ont été employées. La première consiste à attaquer le métal parfaitement porphyrisé par un mélange d'acide sulfurique et de fluorhydrate d'ammoniaque. On opère à une douce température, puis on chasse l'excès d'acide sulfurique et l'on calcine en présence de carbonate d'ammoniaque. Le titane reste sous forme d'acide titanique. Il est bon de renouveler l'attaque une deuxième fois. Ce procédé a l'incon-

vénient de volatiliser le silicium, de sorte qu'on ne sait si la matière unie au titane est du silicium, de l'oxygène ou de l'azote.

La deuxième méthode donne de meilleurs résultats. On oxyde le métal à une température convenable par un courant d'oxygène, ce qui donne la somme de l'acide titanique et de la silice, puis on volatilise celle-ci à l'aide du mélange d'acide sulfurique et de fluorhydrate d'ammoniaque.

Pour éviter autant que possible les causes d'erreur, il convient d'opérer ainsi : La matière, finement pulvérisée, est placée dans une petite nacelle de platine tarée que l'on chauffe à l'aide d'un tube de porcelaine de Saxe et du four Forquignon; mais il faut avoir soin de ne pas la poser à même sur la paroi du tube, elle s'y souderait et la pesée finale deviendrait impossible. Pour éviter cet inconvénient, on met dans le tube une languette de toile métallique de platine, formant plancher et allant d'une extrémité jusqu'au delà de la région chaude. Il suffit alors de placer la nacelle sur cette toile métallique et de la pousser à sa position définitive, en prenant garde de laisser de toutes parts un vide entre elle et le tube.

On chauffe et l'on envoie de l'oxygène sur le métal. Quand l'opération est terminée, on pèse la nacelle, puis l'on fait de nouveau passer l'oxygène; on porte une seconde fois la nacelle sur la balance, si le poids a changé, on continue l'oxydation, et ainsi de suite jusqu'à constance du poids; lorsque celui-ci ne varie plus, la nacelle est mise, avec son contenu, dans un creuset de platine, et l'on traite le tout par l'acide sulfurique et le fluorhydrate d'ammoniaque, comme dans la première méthode. La perte de poids indique le silicium.

11. *Analyses faites par la première méthode.*

Échantillon A. — Prélevé à la surface du silicium, fortement irisé.

Matière	0gr,060
TiO^2	0gr,037
Ti pour 100	37

Échantillon B. — Prélevé à la surface, non irisé, mais mal séparé de sa gangue.

	I.	II.
Matière	0gr,1025	0gr,134
TiO^2	0gr,096	0gr,136
Ti pour 100	56,1	56,4

Échantillon C. — Cristaux très nets, recueillis un à un.

Matière	0gr,015
TiO^2	0gr,025
Ti pour 100	100

Il est probable que les deux premiers échantillons étaient fortement mêlés de gangue siliceuse; le troisième échantillon paraît être du titane pur, mais il faut remarquer le faible poids de la prise d'essai.

12. *Analyses faites par la deuxième méthode.*

Échantillon D.

Matière	0gr,1085
Oxydes totaux	0gr,1895
Acide titanique	0gr,138
Silice par différence	0gr,0515
Ti pour 100	76,31
Si »	22,24
Oxygène, azote, etc., par différence pour 100	1,45

Échantillon E. — Même matière que *D*, mais triée avec beaucoup plus de soin.

Matière	0gr,202
Oxydes totaux	0gr,333
Acide titanique	0gr,282
Silice par différence	0gr,051

Ti pour 100	83,7
Si »	12,82
Oxygène, azote, etc., par différence pour 100	3,48

On voit que le meilleur triage a pour résultat une diminution très sensible du silicium. C'est une preuve que ce silicium est au moins en partie à l'état de mélange.

Échantillon F. — Matière sublimée sur le tube et détachée. Il restait quelques parcelles de la couverte.

Matière	$0^{gr},0292$
Oxydes totaux	$0^{gr},0474$
Acide titanique	$0^{gr},0432$
Silice par différence	$0^{gr},0042$

Ti pour 100	88,74
Si »	6,64
Oxygène, azote, etc., par différence pour 100	4,62

Si l'on admet que tout l'oxygène est à l'état de silice (provenant de la couverte), il en résulte que 4,2 de silicium devront être distraits du corps métallique, lequel contiendrait alors :

Ti	88,74
Si	2,41

ou

Ti pour 100	97,3
Si »	2,7

Échantillon G. — Même matière, triée avec plus de soin.

Matière	$0^{gr},0142$
Oxydes totaux	$0^{gr},0233$
Acide titanique	$0^{gr},0222$
Silice par différence	$0^{gr},0011$

Ti pour 100	93,8
Si pour 100	3,6
O pour 100	2,6

Si l'on continue à admettre que l'oxygène est à l'état de silice, comme 2,6 d'oxygène exigent 2,3 de silicium, il en résulte que le corps métallique contient :

		Pour 100.
Ti..................	93,8	98,63
Si..................	1,3	1,37

13. Ces deux échantillons paraissent donc être du titane à peu près pur. Cependant, quoique le mode opératoire ne comporte aucune cause de pertes, puisqu'il n'y a pas de transvasement, il convient de remarquer que les prises d'essai sont très minimes, et que par suite les résultats des analyses ne doivent être acceptés qu'avec prudence.

Est-ce à dire que le corps précédent n'est pas le titane cristallisé? Pour moi, la réponse à cette question ne fait pas de doute, si l'on se reporte à la constance des caractères cristallographiques reconnus aux échantillons d'origines les plus diverses.

Que les cristaux en effet proviennent du silicium, du bore, de l'aluminium, du cuivre, du magnésium, de l'étain ou du plomb, ils offrent tous la même forme cristalline.

Or cela n'est possible que si ces cristaux sont réellement de la même substance, ou s'ils sont de substances isomorphes. Cette dernière hypothèse est inadmissible à cause de l'antagonisme de propriétés des différents corps employés. Rien ne pourrait faire comprendre en effet l'isomorphisme d'un alliage de titane et d'étain avec un alliage de titane et de cuivre. La première explication, à savoir que tous ces cristaux sont du titane pur, est donc la seule vraisemblable. Il se pourrait cependant que ces cristaux fussent un alliage de titane et de silicium. Ce dernier élément proviendrait dans ce cas, soit du chlorure de titane, soit de la couverte des tubes.

CHAPITRE II.

ACTION DISSOLVANTE DES MÉTAUX SUR LE TITANE AMORPHE.

1. La cristallisation de quelques substances difficiles à faire cristalliser s'obtient souvent par l'emploi, comme dissolvants, de métaux. Le silicium et le bore sont des exemples de ce fait. J'ai essayé ([1]) d'appliquer le procédé au titane.

Le titane amorphe employé a été préparé par la méthode ordinaire, c'est-à-dire par la réduction du fluotitanate de potasse à l'aide du sodium. On a pu substituer au tube de porcelaine habituellement utilisé, et qui est toujours si fragile, un tube de fer émaillé à l'intérieur et à l'extérieur. Une nacelle de cuivre convient également très bien pour la réaction, à la condition toutefois de n'y pas laisser séjourner les résidus à l'air humide. Avec ces deux appareils, j'ai pu préparer le titane amorphe en assez grande quantité.

Comme métaux dissolvants, le zinc et le magnésium n'ont donné aucun résultat. L'aluminium a fourni un alliage qui contient d'ailleurs un peu de silicium.

2. *Alliage de titane et d'aluminium.* — Wöhler ([2]) a indiqué deux alliages de titane, de silicium et d'aluminium, sans en donner d'ailleurs les analyses. L'alliage qui va être écrit diffère des deux précédents par quelques propriétés et j'ai pu en déterminer la composition.

3. *Préparation.* — 10^{gr} de titane, 35^{gr} de fil d'aluminium coupé en petits morceaux, 35^{gr} de chlorure de sodium fondu et 35^{gr} de chlorure de potassium également fondu sont enfermés dans un creuset de biscuit disposé

([1]) LUCIEN LÉVY, *Comptes rendus,* 2 janvier 1888.

([2]) WÖHLER, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIII, p. 248. — *Répertoire de Chimie pure,* t. II, p. 160.

pour recevoir un courant d'hydrogène pur et sec, chauffé au four Perrot, dans une brasque de charbon et de rutile pendant une heure et demie. On laisse refroidir lentement et l'on obtient des lamelles cristallisées en géodes dans une gangue d'aluminium et de chlorure fondus. On lave à l'eau bouillante, puis on dissout les culots métalliques dans l'acide chlorhydrique très étendu (l'acide concentré dissout l'alliage). Il se sépare alors du culot de superbes lamelles miroitantes que l'on isole par triages des résidus insolubles.

Ce sont ces lamelles qui ont été obtenues dans la réaction du chlorure de titane sur l'aluminium et on les produit également dans la réduction de l'acide titanique par l'aluminium, sous une couche de sel marin fondu. Par ces deux derniers procédés, les rendements sont très faibles.

4. *Propriétés physiques.* — Ces lamelles, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, sont gris d'acier, de densité 3,11 à 16°, et présentent des groupements cristallisés dans lesquels on reconnaît au microscope des angles de 90°; elles sont très fragiles et très conductrices de la chaleur.

5. *Propriétés chimiques.* — Ce corps brûle dans l'oxygène au rouge, en produisant de belles étincelles jaunes. Dans l'air, l'azote et ses composés oxygénés, il est inattaquable à froid; au rouge, il s'irise légèrement dans ces corps, sans d'ailleurs augmenter de poids. Le soufre fondu ou en vapeur, le sélénium, le phosphore, l'arsenic en vapeurs n'agissent pas sur lui.

Le chlore, le brome, l'iode en vapeurs l'attaquent, le chlore en produisant des étincelles jaunes, le brome et l'iode de belles flammes rouges. On a alors le mélange des composés halogènes correspondants. L'action de l'iode est la plus active; le brome liquide, même à chaud, n'agit pas.

La vapeur d'eau surchauffée, l'acide nitrique froid, même fumant, ne l'attaquent pas. A chaud, cet acide le dissout un peu. Ce caractère, joint à celui de la densité, distingue le présent alliage de ceux de Wöhler qui sont très facilement rongés par l'acide nitrique. A froid, les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés l'altèrent légèrement; à chaud, la réaction est beaucoup plus intense.

Les vapeurs chlorhydriques le brûlent au rouge en donnant de l'hydrogène et des chlorures. Son véritable dissolvant est l'eau régale, cependant quelques parcelles noires restent insolubles; c'est sans doute du charbon. Les solutions bromhydrique et iodhydrique, les eaux régales correspondantes sont sans action à froid et à chaud. Cet alliage est difficilement attaqué par un mélange d'acide sulfurique et de fluorure de calcium.

La potasse le dissout incomplètement à froid et complètement à chaud, en dégageant de l'hydrogène. On n'a jamais constaté dans ce gaz la présence de matières titanifères.

L'ammoniaque, en solution froide ou chaude ou à l'état gazeux, même au rouge, ne l'attaque pas.

6. *Analyse.* — On dissout un poids de l'alliage dans l'eau régale, on neutralise par l'ammoniaque, on acidule avec de l'acide sulfurique et l'on fait bouillir six heures en renouvelant l'eau. L'acide titanique se dépose avec la silice et une trace de fer. On volatilise la silice par le fluorhydrate d'ammoniaque et l'acide sulfurique et on traite la liqueur par l'hyposulfite pour précipiter l'alumine. Les résultats ont été :

	Échantillons.			
	A.	B.	C.	
	I.	II.	III.	IV.
Matière	$0^{gr},163$	$0^{gr},1285$	$0^{gr},1295$	$0^{gr},1895$
$TiO^2 + SiO^2$ ..	$0^{gr},082$	$0^{gr},062$	$0^{gr},064$	$0^{gr},093$
TiO^2..........	$0^{gr},0735$	$0^{gr},05625$	$0^{gr},058$	$0^{gr},084$
Al^2O^3.........	»	»	$0^{gr},172$	$0^{gr},252$
Ti pour 100....	27,2	26,4	26,8	26,5
Si pour 100....	2,29	2,28	2,17	2,22
Al pour 100....	»	»	70,92	71,2
		Total...........	99,89	99,92

La légère perte provient sans doute du charbon qui ne s'est pas dissous dans l'eau régale.

Si l'on suppose dans III et IV que le silicium soit remplacé atome à atome par du titane, on trouve :

	I.	II.
Al................	70,92	71,2
Ti ou Si..........	30,4	30,3
Perte.............	0,11	0,08
	101,43	101,58

ou, en centièmes,

	I.	II.
Al................	69,83	70,075
Ti................	30,08	29,855
Perte.............	0,09	0,07

Or ces nombres sont très voisins de ceux calculés d'après la formule $TiAl^4$:

	Pour 100.
Al..............................	69,63
Ti..............................	30,37

L'alliage est donc un mélange de deux corps isomorphes $TiAl^4$ et $SiAl^4$ cristallisés ensemble à peu près dans les proportions de $9TiAl^4 + SiAl^4$.

TITRE II.

COMPOSÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE TITANIQUE.

Je réunis sous ce titre deux séries de composés qui n'ont entre eux d'autre relation que la matière première : d'abord l'oxyde jaune de titane, dont la production aux dépens de l'eau oxygénée et de l'acide titanique est caractéristique, mais dont la composition est mal connue; ensuite la collection des titanates de zinc.

CHAPITRE I.

DU PEROXYDE DE TITANE.

1. En 1870, MM. Schön et Heppe (1) montrent que l'action de l'eau oxygénée sur la solution sulfurique d'acide titanique fournit une liqueur jaune orangé de laquelle l'ammoniaque précipite une poudre également jaune; mais ils ne donnent pas la formule du composé ainsi produit. M. Piccini (2) reprend, en 1883, l'étude de ce corps. Il dissout l'acide titanique pur dans l'acide sulfurique étendu, il ajoute à froid du bioxyde de baryum exempt lui-même d'impuretés; après coloration de la liqueur, il filtre, précipite par l'ammoniaque, lave, sèche et obtient une poudre jaune à laquelle il attribue une formule variable

$$TiO^3, n TiO^2$$

(où $n = 1, 2, 3$ ou 4).

Cette manière d'opérer a deux inconvénients : 1° l'action de l'eau oxygénée n'est pas immédiate (on le verra plus loin) et la liqueur contient simultanément de l'eau oxygénée, du peroxyde et de l'acide titanique. Lorsqu'on

---

(1) SCHÖN, *Journal de Bâle*, p. 937; 1870.

(2) PICCINI, *Ber.*; 1883.

ajoute l'ammoniaque, celle-ci précipite à la fois ces deux derniers corps et, par conséquent, le produit analysé est un mélange; 2° à supposer que l'ammoniaque n'agisse pas sur le peroxyde, celui-ci s'altère pendant les lavages et les séchages. Pour ce motif encore, l'analyse porte sur un composé souillé d'acide titanique.

Donc la formule de M. Piccini est entachée d'erreur; il l'a reconnu lui-même puisque, depuis, il en a indiqué une autre toute différente. D'après ce second travail, il verse goutte à goutte de l'eau oxygénée dans une solution titanique et cherche à saisir l'instant de la saturation. Or la réaction n'est complète que dix jours après le mélange; il en résulte que, pour faire disparaître immédiatement toute trace d'acide titanique dans la liqueur, il faut mettre un fort excès d'eau oxygénée. La formule $TiO^2, 2H^2O^2$, qui résume cette manière de faire, doit par conséquent indiquer une teneur en oxygène trop grande. C'est ce que l'expérience vérifie.

En 1884, M. Weller [1] a repris la question. Il forme le peroxyde de titane à l'aide du chlorure et de l'eau oxygénée en excès. La liqueur contient par conséquent le corps jaune, de l'acide chlorhydrique et de l'eau oxygénée; mais l'acide chlorhydrique détruit le peroxyde en donnant de l'eau, de l'acide titanique et du chlore. Si, par exemple, le peroxyde a pour formule TiO^x, on aura

$$TiO^x + 2(x-2)HCl = TiO^2 + (x-2)H^2O + (x-2)Cl.$$

C'est en mesurant le volume du chlore que Weller a trouvé

$$(x-2) = 1,$$

d'où

$$x = 3.$$

De cette méthode on peut encore dire que la transfor-

(1) WELLER, *Bull. Soc. chim.*; 1884.

mation du tétrachlorure en peroxyde n'est pas complète; mais d'autres objections non moins graves s'imposent : on ne tient pas compte de la solubilité du chlore; de plus, l'action de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde est assez lente pour donner à l'acide titanique qui se forme le temps d'être oxydé à nouveau par l'excès d'eau oxygénée; une quantité supplémentaire de peroxyde prend donc naissance et détruit à son tour une partie de l'excédent d'acide chlorhydrique. D'où la conséquence qu'une portion de l'acide titanique agit sur l'acide chlorhydrique plusieurs fois et que la quantité de chlore trouvée est de ce chef trop forte. Cette erreur, il est vrai, compense dans une certaine mesure les deux autres qui lui sont de sens contraire.

Récemment, M. Messinger (1), au laboratoire de M. Classen, a analysé un grand nombre de précipités obtenus à l'aide de l'eau oxygénée par le chlorure de titane en solution alcoolique et par l'ammoniaque. Ces dépôts étaient lavés et séchés avec précaution. L'auteur a donné des nombres variant de 2,91 à 2,95 pour le coefficient de l'oxygène; il les a expliqués par la facilité avec laquelle la poudre jaune retient l'eau ; sans nier cette cause d'erreur, je pense que les critiques exposées à propos des autres méthodes les rendent parfaitement compréhensibles.

Enfin M. Bongartz (1), par des analyses faites sur des produits lavés à l'eau oxygénée et séchés sur l'anhydride phosphorique, a trouvé pour formule $TiO^{2,92}$.

2. La raison de tant de variabilité dans les résultats provient des faits suivants (2) :

1° Le composé précipité est très instable, il se décompose facilement pendant le séchage et le lavage.

2° L'action de l'eau oxygénée n'est pas immédiate, de

---

(1) *Berichte*, t. XXI, p. 370.
(2) Lucien Lévy, *Comptes rendus*, 11 février 1889.

sorte que la matière précipitée après un délai insuffisant, par les bases, n'est jamais l'oxyde pertitanique, mais un mélange de cet oxyde et d'acide titanique.

J'ai en effet constaté que, si l'on cherche à saturer une quantité déterminée d'eau oxygénée par une solution titanique ajoutée goutte à goutte (¹), quel que soit l'excès d'acide titanique, il reste de l'eau oxygénée non attaquée. Verse-t-on dans le mélange de l'éther et quelques gouttes d'acide chromique, il se développe toujours la coloration bleue de Barreswil. Au contraire, fait-on la même recherche après un laps de temps d'au moins dix jours en été, la coloration ne se produit plus dès que l'acide titanique dépasse une certaine proportion.

Dans ces conditions, pour faire une analyse exacte de ce corps, il était naturel de chercher ou bien (A) un dissolvant permettant la séparation, dans le précipité, de l'oxyde pertitanique et de l'acide titanique, ou bien (B) un produit précipitant en nature l'un des corps sans entraîner l'autre, ou enfin (C) un réactif formant avec un seul des corps une combinaison insoluble.

A. L'étude des principaux dissolvants a montré l'insolubilité du peroxyde, sauf dans des corps qui dissolvent également l'acide titanique.

Il est très soluble dans les acides sulfurique, azotique et leurs sels acides, peu soluble dans les acides oxalique et phosphorique, dans leurs sels acides, dans la potasse et dans la triméthylamine; enfin il est insoluble dans tous les corps minéraux ou organiques : acides, bases, sels, carbures, alcools, éthers, phénols, aldéhyde, acétone, sulfure de carbone.

B. Les alcalis sont les seuls corps qui précipitent le

(¹) Il vaut mieux verser l'acide dans l'eau oxygénée que faire le contraire. Celle-ci, coulant goutte à goutte, peut être légèrement décomposée

peroxyde de ses solutions, mais ils précipitent également l'acide titanique et ne peuvent donc pas être utilisés pour la séparation des deux substances ; on a aussi cherché des corps qui, en présence des alcalis, auraient empêché la précipitation de l'un des deux oxydes. Malheureusement les résultats obtenus n'ont pas été plus satisfaisants.

α. En présence de l'ammoniaque, l'acide tartrique et la mannite arrêtent à la fois la précipitation des deux matières. La glycérine, la glucose, retardent bien la précipitation de l'acide titanique, sans empêcher celle du peroxyde, mais seulement lorsque ces corps sont isolés. En mélange, le peroxyde entraîne l'acide; d'ailleurs le peroxyde est tellement sirupeux que le lavage ne peut être fait assez vite pour en empêcher la décomposition spontanée.

β. En présence de la potasse, les corps précédents agissent de même, sauf que l'acide tartrique n'arrête pas la précipitation des deux corps et qu'au contraire la glycérine y met obstacle.

C. Les titanates insolubles qui auraient pu servir à la séparation ne se forment pas par simple mélange de l'acide et des bases. Par conséquent, dans cet ordre d'idées, la séparation ne pouvait être obtenue qu'en précipitant le peroxyde à l'état de composé insoluble.

Le réactif de Schweitzer et la solution potassique d'oxyde de cuivre précipitent la liqueur de M. Schön en une poudre verte qui, par les acides, donne une liqueur bleue, précipitée de nouveau en vert par l'ammoniaque, et qui, dans le vide sec, devient jaunâtre pour reprendre sa couleur à l'humidité. Ce précipité vert a donc l'apparence d'un sel de cuivre, à acide soluble, mais sa teneur en oxyde n'est pas constante et elle est toujours minime. La plus forte proportion trouvée correspond à peu près à un atome de cuivre pour douze de titane.

D'ailleurs, si la solution ammoniacale de cobalt donne

dans les mêmes conditions un dépôt brun rouge, contenant du cobalt (sans doute Co^2O^3), si la solution ammoniacale d'oxyde de zinc donne aussi une gelée contenant du zinc et si la solution potassique d'oxyde de plomb laisse un peu de ce métal dans le précipité, ni le nickel, ni le cadmium, ni l'argent employés de même manière ne se retrouvent dans la masse titanifère. Ce fait serait une bizarrerie inexplicable dans le cas de la formation d'un sel de cuivre.

Enfin j'ai prouvé par des expériences directes que l'acide titanique seul entraîne le cuivre, le cobalt et le zinc.

Ainsi on précipite l'acide titanique par une solution ammoniacale d'oxyde de zinc, on filtre et on lave le précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de zinc; il en reste dans la matière déposée sur le filtre; on la redissout dans l'acide sulfurique et on la précipite à nouveau par l'ammoniaque ; on lave ce deuxième précipité jusqu'à ce que les eaux de lavage soient complètement débarrassées du métal ; le dépôt en retient encore, et de même après une troisième opération : ce n'est qu'à la quatrième qu'il n'y a plus de zinc dans l'acide titanique.

De tous ces faits il faut conclure que le précipité vert fourni dans la solution du peroxyde par la liqueur de Schweitzer n'est qu'un mélange d'acide titanique, d'oxyde de cuivre et de peroxyde de titane. Si ce précipité est vert, c'est qu'il est formé d'un élément jaune et d'un bleu. Si l'acide sulfurique donne une solution bleue, c'est que la couleur du sulfate de cuivre masque celle du peroxyde, et si l'ammoniaque donne dans cette liqueur bleue un nouveau précipité vert, c'est que le peroxyde de titane et l'oxyde de cuivre se déposent en même temps. Enfin, si dans le vide sec la matière devient jaunâtre, c'est que l'oxyde de cuivre anhydre est blanc et qu'alors la couleur jaune du peroxyde domine.

En définitive, toutes ces recherches en vue d'une sépa-

ration de l'acide et du peroxyde n'ont pas abouti. Elles ne peuvent donc pas servir de base à une méthode d'analyse.

3. Dans ces conditions, deux autres méthodes restaient possibles.

A. Mettre de l'eau oxygénée en excès sur une quantité connue d'acide titanique, attendre que la réaction soit terminée, détruire l'excès d'eau oxygénée, et doser alors l'oxygène dans le produit restant.

B. Mettre une quantité connue d'eau oxygénée, d'ailleurs en excès, sur une quantité déterminée d'acide titanique, attendre que la réaction soit complètement achevée et évaluer l'oxygène par différence, à l'aide de l'un des deux moyens suivants :

(*a*) Détruire le peroxyde et doser l'oxygène dans le résidu ;

(*b*) Doser directement l'excès d'eau oxygénée.

Or, le zinc en poudre, le charbon, le courant d'air, le bioxyde de manganèse, l'aldéhyde, l'acide sulfureux, les sulfites, l'hyposulfite, l'azotite, l'arsénite et l'iodure de potassium, les sulfates de protoxyde de fer, de manganèse, le protochlorure d'étain et le permanganate se comportent identiquement vis-à-vis du peroxyde de titane et de l'eau oxygénée. D'où l'impossibilité de détruire l'un des corps sans altérer l'autre et l'élimination des deux premiers procédés A, B (*a*).

Reste le troisième : doser en présence du peroxyde l'excès d'eau oxygénée. L'acide chromique n'a pas d'action sur le peroxyde, tandis qu'il se transforme aux dépens de l'eau oxygénée en acide perchromique bleu. Si ce corps était stable, il servirait à doser l'excès d'eau oxygénée et c'est ce qu'a tenté M. Piccini. Mais cela n'est pas possible; on peut du moins l'employer comme indicateur d'un excès d'eau oxygénée.

On fera agir sur une quantité constante d'acide titanique des quantités variables d'eau oxygénée, et après le

temps convenable on recherchera, à l'aide de ce réactif, quels sont les mélanges qui contiennent encore de l'eau oxygénée et ceux qui n'en contiennent plus. La comparaison des proportions de ces mélanges donnera la formule du peroxyde de titane.

4. L'application de cette méthode dépend de la connaissance du temps nécessaire à la réaction de l'eau oxygénée sur l'acide titanique. Il faut donc commencer par la détermination de la durée de cette réaction.

Dans des flacons fermés par un bouchon laissant passer un petit manomètre à acide sulfurique, je mets des volumes égaux d'eau oxygénée titrée (par l'acide sulfureux et l'iode) avec des volumes croissants d'une solution titrée d'acide titanique dans l'acide sulfurique et calculés de telle manière que la teneur en acide titanique corresponde à des formules simples Ti^2O^5, TiO^3, Ti^2O^7, TiO^4, après absorption complète de l'eau oxygénée. On prépare plusieurs flacons de chaque série pour faire des essais au bout de temps variés.

Lorsque l'on veut s'assurer que dans un des flacons il reste un excès d'eau oxygénée, on y verse une couche d'éther et quelques gouttes d'une solution d'acide chromique, puis on agite. La moindre trace d'eau oxygénée donne la coloration bleue bien connue, qui est ici d'autant plus sensible qu'elle est au-dessus d'un liquide jaune.

Il faut avoir soin de constater que le niveau du manomètre n'a pas varié pour être sûr que l'eau oxygénée disparue ne s'est pas simplement décomposée.

Les Tableaux suivants résument les résultats de ces expériences.

Série A. — $5^{cc}H^2O^2$ contenant $16^{mgr},6$ d'oxygène absorbable par TiO^2 sont mêlés à des volumes variés d'une solution sulfurique; la présence de H^2O^2 est recherchée après un temps plus ou moins long.

Solution sulfurique d'acide titanique.		H^2O^2 trouvé dans les liqueurs		
Volumes.	TiO^2.	après 4 jours.	après 10 jours.	après 60 jours.
cc	mgr			
100....	168,59	Excès.	Pas d'excès.	Pas d'excès.
50....	84,285	Excès.	Pas d'excès.	Pas d'excès.
33,3..	56,196	Excès.	Excès.	Excès.
25....	42,142	Excès.	Excès.	Excès.

De ce Tableau, il résulte que : 1° au bout de 10 jours la réaction est aussi avancée qu'après 60 jours, 2° que 16mgr,6 d'oxygène se combinent à une quantité d'acide titanique comprise entre 84mgr,285 et 56mgr,196, et que, par conséquent, 80mgr d'acide titanique, c'est-à-dire une molécule, prennent à l'eau oxygénée une quantité d'oxygène intermédiaire à $O^{1,5}$ et O^1.

Série B. — 5cc H^2O^2 contenant 21mgr d'oxygène absorbable sont mêlés à des volumes variés d'une solution sulfurique; la présence de H^2O^2 est recherchée après un temps plus ou moins long.

Solution sulfurique d'acide titanique.		H^2O^2 trouvé dans les liqueurs	
Volumes.	TiO^2.	après 10 jours.	après 60 jours.
cc	mgr		
65...........	110,5	Pas d'excès.	Pas d'excès.
62,5.........	106,25	Pas d'excès.	Pas d'excès.
55...........	93	Excès.	Excès.
50...........	85	Excès.	Excès.
45...........	76	Excès.	Excès.

Au point de vue de la durée de la réaction, la conséquence est la même que pour la série A, et l'on voit que 21mgr d'oxygène s'unissent à une quantité de TiO^2 plus petite que 106mgr,25 et plus grande que 93mgr.

80gr d'acide titanique exigent donc une quantité d'oxygène qui a pour limites $O^{\frac{6}{7}}$ et O^1.

Série C. — 1^{cc} d'eau oxygénée contenant 3^{mgr},32 d'oxygène est mêlé à des volumes variés d'une solution sulfurique; la présence de H^2O^2 est recherchée après un temps plus ou moins long.

Solution sulfurique d'acide titanique.		On a constaté
Volumes.	TiO^2.	après 10 jours et après 4 semaines.
cc	mgr	
10	16,85	Excès d'eau oxygénée.
11	18,7	Excès.
11,1	18,87	Cas douteux.
11,15	20,48	Pas d'excès.
11,2	22,1	Pas d'excès.

Donc 3^{mgr},32 d'oxygène exigent une quantité d'acide titanique supérieure à 18^{mgr},7 et inférieure à 24,48.

80^{mgr} d'acide titanique absorbent dès lors une quantité d'oxygène qui ne peut varier que de $O^{1,04}$ à $O^{0,96}$.

5. De ces trois séries d'expériences, il résulte donc bien que la réaction n'est complète qu'après 10 jours, et qu'une molécule d'acide titanique absorbe un atome d'oxygène. Mais il faut remarquer que notre méthode de dosage ne rend pas compte de l'eau résiduelle provenant de l'eau oxygénée. Nous ne savons pas si cette eau est fixée elle-même sur la matière jaune. En d'autres termes, la formule de notre produit est-elle TiO^3 ou TiO^2,H^2O^2?

Mais l'acide titanique forme avec l'acide sulfurique un composé; l'addition de ce dernier acide en grande quantité dans des liqueurs pertitaniques devrait, dans la deuxième hypothèse, en modifier les équilibres pour satisfaire plus ou moins à l'affinité de l'acide titanique et de l'acide sulfurique. La conséquence serait la mise en liberté d'eau oxygénée. Or jamais on n'a pu constater d'eau oxygénée libre dans les solutions sulfuriques de la poudre jaune, quelles que soient d'ailleurs les quantités employées.

Cela rend l'hypothèse TiO^2, H^2O^2 peu probable; je donnerai donc la préférence à TiO^3.

6. Le peroxyde de titane est-il acide?

Le titre acidimétrique d'une liqueur sulfotitanique monte en présence de l'eau oxygénée, tout en tenant compte, bien entendu, du titre propre de ce réactif, qui est toujours acide. Ce fait ressort de nombreuses expériences.

A. Acidité de l'eau oxygénée employée : 1^{lit} neutralise 22^{cc},5 d'une solution potassique;

10^{cc} d'une solution titanique saturant 53^{cc},33 de la même potasse

sont additionnés de	et sont saturés par	au lieu de
cc	cc	cc
1 H^2O^2........	53,45 KOH	53,352
2..............	53,5	53,374
5..............	53,45	53,412
10..............	53,5	53,524
50..............	54,9	54,454
100..............	56,2	55,579
200..............	58,5	57,79

B. Même eau oxygénée;

20^{cc} d'une solution titanique saturant 26^{cc}, 2 de la même potasse

sont additionnés de	et sont saturés par	au lieu de
cc	cc	cc
10 H^2O^2........	27,4 KOH	26,4
13..............	27,6	26,5
40..............	27,8	27

C. Même eau oxygénée;

10^{cc} d'une solution titanique saturant 28^{cc}, 3 de la même potasse

sont additionnés de	et sont saturés par	au lieu de
cc	cc	cc
10 H^2O^2........	29 KOH	28,5
20..............	29,6	28,7
22..............	29,7	28,7
24..............	29,8	28,7
30..............	30	28,9
40..............	30,2	29,1

D. Même eau oxygénée;

20^{cc} de la solution titanique précédente

sont additionnés de	et sont saturés par	au lieu de
cc 10 H^2O^2........	cc 57,25 KOH	cc 56,8
48.............	59	57,6

Cette série a été répétée deux fois.

E. Acidité de l'eau oxygénée employée, 1^{lit} neutralise 110^{cc} de potasse;

10^{cc} de solution titanique saturant $16^{cc},3$ de la même potasse

sont additionnés de	et sont saturés par	au lieu de
cc 1 H^2O^2........	cc 16,7 KOH	cc 16,41
5.............	18	16,85
10.............	19,25	17,4
20.............	21,5	18,5
30.............	23,3	19,6
40.............	25,7	20,7
50.............	26,5	21,8
60.............	29	22,9

F. Même eau oxygénée;

5^{cc} de la même solution titanique

sont additionnés de	et sont saturés par	au lieu de
cc 30 H^2O^2........	cc 14,2 KOH	cc 11,45
40.............	16	12,55
60.............	20,5	14,75

On voit qu'il y a toujours excès d'acidité et que cet excès est d'autant plus grand qu'il y a plus d'eau oxygénée.

7. Cela pourrait s'expliquer, soit (*a*) par une acidité propre au peroxyde, soit (*b*) parce que le sulfate de titane serait détruit par l'eau sans l'être aussi complètement par la potasse et donnerait en présence d'une plus grande quantité d'eau une acidité plus grande, soit (*c*) enfin par un effet perturbateur de la phtaléine indicatrice.

a. La première hypothèse n'est pas admissible. En

effet, si l'acidité du peroxyde existait, elle devrait se multiplier par 2, par 3, etc., lorsque les volumes des deux liqueurs en présence deviennent simultanément, double, triple, etc.

Ainsi, elle devrait être double dans les expériences (D) de ce qu'elle est dans les expériences (C) où

20^{cc} $TiO^2 + 48^{cc}$ H^2O^2 (exp. D) donnent pour différence			$1^{cc},42$
10^{cc} $TiO^2 + 24^{cc}$ H^2O^2 (exp. C)	»	»	$1^{cc},1$

De même, dans les expériences (E) et (F),

10^{cc} $TiO^2 + 60^{cc}$ H^2O^2 (exp. E) donnent pour différence			$7^{cc},2$
5^{cc} $TiO^2 + 30^{cc}$ H^2O^2 (exp. F)	»	»	$2^{cc},55$

D'autre part, on a constaté que dans les liqueurs où l'excès d'eau oxygénée a disparu le titre de la liqueur est celui de l'acide sulfurique contenu.

Ainsi, dans l'expérience (C) du § 4, on a mesuré les acidités totales des liqueurs arrivées à leur état stationnaire.

10^{cc} de la liqueur titanique primitive saturaient $22^{cc},1$ d'une potasse (l'acidité de l'eau oxygénée était négligeable puisqu'on n'en employait que 1^{cc}).

Après le délai de dix jours, pour former le peroxyde, on a trouvé que

	TiO^2.		saturaient	au lieu de
	cc		cc	cc
1^{cc} H^2O^2 +	10	ne donnant plus trace de H^2O^2..	22,1	22,1
	11	» » » ..	24,4	24,31
	11,1	douteux........................	24,7	24,6
	11,15	donnant trace de H^2O^2.........	27,6	24,7
	11,2	» » »	28,7	24,8

Ce qui prouve que l'excès d'acidité n'apparaît qu'avec un excès d'eau oxygénée.

Toutes ces expériences sont contraires à l'idée de l'acidité du peroxyde.

b. Quant à l'idée de la saponification du sulfate titanique plus grande par l'eau que par la potasse des titrages, elle ne peut être acceptée qu'en contradiction avec les faits suivants :

α. 20^{cc} SO^4H^2 saturant 9^{cc} de potasse sont maintenus dix jours sur un excès de TiO^2 ; le titre ne varie pas.

β. 20^{cc} SO^4H^2 saturant $27^{cc},4$ de potasse sont traités de même ; résultat identique.

D'ailleurs, on a constaté que l'acide titanique en présence de l'eau n'offre aucun caractère d'acidité ni d'alcalinité.

γ. Des volumes de 10^{cc} d'une liqueur titanique, mêlés à 0, 50, 100 volumes d'eau et maintenus à l'étuve à des températures diverses (15°, 40°, 80°) pendant des temps variant depuis quelques heures jusqu'à trente-six jours, n'ont pas changé de titre ($22^{cc},2$).

c. Reste donc la troisième explication, c'est-à-dire l'action de l'eau oxygénée sur l'indicateur ; elle a été vérifiée d'une manière nette.

Un acide sulfurique est tel que 10^{cc} saturent $22^{cc},1$ d'une potasse en présence de la phtaléine : à 10^{cc} de cet acide, on ajoute quelques gouttes de l'indicateur et 10^{cc} d'une eau oxygénée dont l'acidité est négligeable, puis on sature par la potasse ; la coloration rouge apparaît à $22^{cc},1$, puis elle disparaît ; on la fait apparaître de nouveau avec quelques gouttes de potasse, puis elle disparaît encore et ainsi de suite. On peut faire monter le titre à 27^{cc}, 28^{cc}, etc.

De l'ensemble de tous ces faits, je conclus à la non-acidité du peroxyde de titane.

CHAPITRE II.

DES TITANATES DE ZINC.

1. La plupart des titanates sont connus. Ceux de zinc ne le sont pas. J'ai essayé de les préparer ([1]) par l'emploi des deux méthodes générales les plus fécondes dans ces sortes de recherches :

1° L'action de l'oxyde métallique sur l'acide titanique en présence du chlorure ou du fluorure ;

2° L'action, sur le même acide, d'un mélange de sulfate métallique et d'un sulfate alcalin.

La première de ces méthodes conduit à un trititanate.

La seconde fournit plusieurs sels suivant les proportions employées.

2. Action du chlorure de zinc sur un mélange d'acide titanique et d'oxyde de zinc.

Quand on chauffe sur un bec Bunsen, dans un tube de verre fermé par un bout, 6^{gr} d'acide titanique, $2^{gr},5$ d'oxyde de zinc et 5^{gr} à 10^{gr} de chlorure de zinc sec, on obtient une masse violette, provenant d'une réaction inachevée et contenant toujours après lavage à l'eau acidulée un fort excès d'acide titanique.

En variant les proportions de cet acide entre 2^{gr} et 12^{gr} les résultats sont les mêmes.

Si, au lieu d'opérer sur un bec Bunsen, on opère au four Perrot, la masse prend souvent un aspect cristallin, mais les cristaux sont en trop faible quantité pour être analysés. L'opération se fait dans un tube de porcelaine bouché à une extrémité, assez long pour empêcher la volatilisation du chlorure de zinc et brasqué avec le mélange rutile-charbon.

([1]) Lucien Lévy, *Comptes rendus*, août 1887; août 1888.

Lorsqu'on augmente la proportion de chlorure de zinc, la masse, au lieu d'être violette, est jaunâtre; malgré de nombreux lavages à l'eau acidulée et à l'eau pure, elle contient toujours un peu de chlore et de zinc, mais elle est formée principalement d'acide titanique.

Il semble donc qu'avec le chlorure de zinc il y ait tendance à la formation de deux sortes de produits. C'est tout ce que l'on peut dire des résultats obtenus avec ce corps.

3. Action du fluorure de zinc. Trititanate de zinc $3TiO^2.ZnO$.

On obtient une réaction plus nette en chauffant pendant une heure et demie au four Perrot, dans un creuset de charbon brasqué au rutile et sous une couche légère de fluorure de potassium, 7^{gr} d'acide titanique, 5^{gr} d'oxyde de zinc et un peu de fluorure de zinc, ou bien 7^{gr} d'acide titanique et 30^{gr} de fluorure de zinc. Il se forme alors une masse d'une belle couleur violette riche en aiguilles. Le produit lavé à l'eau, pour enlever le fluorure de potassium, puis traité par l'acide sulfurique concentré pour dissoudre l'oxyde de zinc et le fluorure de titane formé, dégage des vapeurs fluorhydriques et laisse libres de belles aiguilles gris d'acier.

Si l'on substitue au fluorure de potassium le chlorure qui est moins fusible, on obtient une masse verdâtre dont nous verrons plus loin la nature.

Si l'on emploie pour fondant le mélange des chlorures de potassium et de sodium qui fond plus facilement que chacun de ces chlorures, on a bien les aiguilles gris d'acier, mais elles sont mêlées d'aiguilles jaunâtres de titanate de potasse.

La réaction qui donne naissance à ces aiguilles semble être

$$7TiO^2 + 2ZnFl^2 = 2(ZnO, 3TiO^2) + TiFl^4.$$

En effet, la masse violette brute résultant de la réaction

fournit $TiO^2 = 75,5$ pour 100, $ZnO = 24$ pour 100; chauffée dans un courant d'air ou d'acide carbonique, elle dégage une matière contenant du titane et du fluor, perd 10,6 pour 100 de son poids et ne donne plus alors que 68,6 pour 100 de TiO^2; la différence 6,9 pour 100 de TiO^2 correspond à 10,66 de $TiFl^4$ qui semble constituer exclusivement la perte par volatilisation.

4. *Analyse.* — Ces aiguilles gris d'acier contiennent de l'acide titanique, de l'oxyde de zinc et un peu de fer provenant de l'acide titanique où il y en a toujours.

Les différents éléments ont été dosés ainsi qu'il suit :

a. Zinc. — Le composé étant fondu au bisulfate, la masse est dissoute et la liqueur neutralisée en partie, si c'est nécessaire, avec de la potasse et non de l'ammoniaque. L'acide titanique et tout le fer sont précipités par une ébullition de six à sept heures. Dans la liqueur, on précipite le zinc par le carbonate de soude, puis on le pèse à l'état d'oxyde (α) ou de sulfate (β).

b. Acide titanique. — α. DOSAGE DIRECT. — Le dépôt d'acide titanique contient tout le fer qu'on volatilise par la méthode de M. Friedel.

β. DOSAGE PAR DIFFÉRENCE. — Le dépôt titanique est calciné et pesé, puis il est redissous; on fait bouillir la liqueur avec de l'acide sulfureux, on chasse l'excès de ce gaz par l'acide carbonique, puis on dose le fer par le procédé Margueritte; le poids de fer étant connu, on en déduit le poids de l'acide titanique.

c. Dosage du fer. — Il se dose en même temps que l'acide titanique; sous quel état se trouve-t-il?

Sur un premier échantillon, dissous dans le bisulfate, on dose le fer par le procédé Margueritte; puis, sur un second échantillon, on dose le fer total après précipitation par une ébullition prolongée.

On constate ainsi que la presque totalité du fer est à l'état de protoxyde.

On a d'ailleurs vérifié que tout le fer est précipité avec l'acide titanique, par une ébullition de six heures.

Les résultats trouvés conduisent à la formule $3TiO^2, ZnO$ (un peu de ZnO remplacé par FeO).

A. *Analyses où le fer a été dosé par volatilisation* (b, α).

	I.	II.	Calculé pour $3TiO^2, ZnO$.
Matière	$0^{gr},244$	$0^{gr},203$	100
$TiO^2 + Fe^2O^3$	$0^{gr},189$	$0^{gr},1575$	»
TiO^2	$0^{gr},1818$	$0^{gr},1515$	»
ZnO	$0^{gr},0545$	$0^{gr},047$	»
TiO^2 pour 100	74,55	75,2	»
FeO pour 100	2,5	2,1	»
ZnO pour 100	22,3	23,2	»
Équivalent en ZnO du FeO pour 100	2,8	2,6	»
Nombre précédent + ZnO pour 100	25,1	25,8	»
Nombre précédent + TiO^2 pour 100	99,65	101	»
TiO^2 pour 100 en supposant qu'il n'y a pas de fer	75,81	74,45	74,85
ZnO pour 100 en supposant qu'il n'y a pas de fer	24,19	25,54	25,15

B. *Analyses où l'on a dosé le fer par la méthode Margueritte* (b, β, c).

a. Dosage du protoxyde de fer.

Matière	$0^{gr},422$
FeO préexistant	$0^{gr},0104$
FeO pour 100	2,4

b. Dosage du fer total.

Matière	$0^{gr},588$
Fer total en FeO	$0^{gr},0155$
FeO total pour 100	2,6

Donc le fer est bien à l'état de protoxyde.

c. Dosage des autres éléments.

	I.	II.	III.	Calculé pour $3TiO^2,ZnO$.
Matière	$0^{gr},252$	$0^{gr},218$	$0^{gr},2275$	100
$TiO^2 + Fe^2O^3$	$0^{gr},199$	$0^{gr},1675$	$0^{gr},175$	»
Fe^2O^3 calculé	$0^{gr},0075$	$0^{gr},006$	$0^{gr},006$	»
Sulfate de zinc	$0^{gr},1135$	$0^{gr},0985$	$0^{gr},1025$	»
TiO^2 pour 100	75,07	73,93	74,04	74,85
ZnO pour 100	22,65	22,71	22,7	25,15
FeO pour 100	2,6	2,6	2,6	»
Équivalent en ZnO du FeO pour 100	2,9	2,9	2,9	»
Total du nombre précédent et de ZnO pour 100	25,55	25,61	25,6	»
Total du nombre précédent et de TiO^2 pour 100	100,62	99,54	99,64	»
TiO^2 pour 100 en supposant qu'il n'y a pas de fer	74,60	74,27	74,3	74,85
Zn pour 100 en supposant qu'il n'y a pas de fer	25,40	25,73	25,7	25,15

5. *Propriétés du tritanate de zinc.* — C'est un corps en aiguilles gris d'acier, un peu violacé, de densité 4,92 à 15°, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, infusible au chalumeau; la chaleur le transforme sans perte de poids en une matière verte qui est celle que l'on obtient en prenant pour fondant le chlorure de potassium relativement peu fusible.

L'hydrogène au rouge ne l'altère pas; le mélange de chlore et d'acide chlorhydrique le volatilise en partie; les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique étendus, ne l'attaquent pas, même à chaud; l'acide sulfurique bouillant le dissout difficilement; les alcalis concentrés et bouillants n'agissent pas sur lui; la potasse fondante le décompose; enfin l'eau oxygénée acide prend à la longue la coloration jaune caractéristique sans que l'attaque soit jamais complète.

6. La méthode des sulfates donne naissance à deux titanates cristallisés :

1° 1 titanate acide, $5TiO^2,4ZnO$;

2° 1 titanate sesquibasique, $2TiO^2,3ZnO$.

Deux autres titanates non cristallisés semblent également se produire par cette méthode; ce seraient :

1° 1 titanate neutre, TiO^2,ZnO;

2° 1 titanate bibasique, $TiO^2,2ZnO$.

7. Titanate acide $5TiO^2,4ZnO$.

Préparation. — On chauffe pendant quatre heures au rouge cerise, dans un creuset de biscuit brasqué, 3 parties d'acide titanique, 12 de sulfate de zinc et 1 de sulfate de potasse. On obtient un culot bistre qu'on lave à l'acide nitrique étendu pour enlever l'excès d'oxyde de zinc, puis à l'eau.

Propriétés. — Il reste de petits cristaux feuilletés, couleur de café au lait, insolubles dans les dissolvants ordinaires, de densité 3,68 à 19°.

Ce corps est décomposé par le chlore, il reste inaltéré dans l'hydrogène. Les acides même concentrés ne l'attaquent pas à froid mais tous le dissolvent à chaud, sauf l'acide chlorhydrique. La potasse fondante l'attaque difficilement. Il est soluble dans le bisulfate en fusion, souvent avec production de la flamme bleue du soufre. Il en contient en effet presque toujours.

L'analyse a été faite d'après les méthodes précédentes. On a dosé le soufre après attaque au salpêtre et au carbonate de soude et précipitation de l'acide sulfurique, à l'état de sulfate de baryte.

9. *Analyse.*

Dosage de Ti et Zn.

	I.	II.	Calculé pour $5TiO^2,4ZnO$.
Matière	0gr,159,5	0gr,202	100
TiO^2	0gr,086,5	0gr,110	»
ZnO	0gr,070,5	0gr,087	»
TiO^2 pour 100	54,45	54,47	55,24
Zn pour 100	35,36	35,45	35,89

Dosage du soufre.

	I.	II.
Matière	0gr,316	0gr,421
Sulfate de baryte	0gr,0635	0,076
Soufre pour 100	2,76	2,46

Admettons pour le soufre la teneur moyenne de 2,61 pour 100; le premier échantillon devra donc contenir 100 — (54,45 + 35,36 + 2,61) = 7,58 pour 100 d'oxygène combiné au zinc.

Le second échantillon en devra contenir 7,47 pour 100.

Or, dans le premier échantillon il y a 35,36 pour 100 de zinc qui exigeraient 8,7 pour 100 d'oxygène : il manque donc 1,23 pour 100 d'oxygène. Remplaçons-les par le double de soufre, soit 2,46, il ne restera de disponible que 0,15 pour 100 de soufre, que nous négligerons.

Dans le second échantillon, les 35,45 pour 100 de zinc exigeraient 8,8 pour 100 d'oxygène : il en manque donc 1,33. Remplaçons-les par le double de soufre, soit 2,66; c'est à très peu près ce que nous avons de soufre disponible.

Cela revient à dire : si l'on admet que dans l'oxyde de zinc une partie de l'oxygène peut être remplacée atome à atome par du soufre, dans les deux échantillons, il y a :

	I.	II.	Calculé pour $5TiO^2,4ZnO$.
TiO^2	54,45	54,47	100
ZnO	44,06	44,28	»
TiO^2+ZnO	98,51	98,75	»
Ti pour 100	55,28	55,26	55,24
Zn pour 100	44,72	44,74	44,76

Titanate sesquibasique $2TiO^2,3ZnO$.

10. *Préparation.* — Je l'ai préparé en chauffant au rouge sombre, pendant une heure, comme plus haut, 1 partie de TiO^2, 5 de sulfate de zinc, 1,5 de sulfate de potasse.

11. *Propriétés.* — On obtient ainsi une masse jaune que l'on fond de nouveau avec du sulfate de zinc et du fondant et qu'on lave rapidement à l'acide chlorhydrique. Le sel reste sous forme d'une poudre cristalline jaune, de densité 3,83 à 20°, indécomposable par la chaleur. Le chlore le détruit, l'hydrogène le change en zinc métallique et en acide titanique. Il est lentement attaqué par les acides sulfurique et nitrique chauds et par le mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique; il est dissous totalement par l'acide chlorhydrique froid. La potasse fondante le décompose, mais il n'est pas attaqué par le salpêtre et le carbonate de soude en fusion. Dissous dans des sulfates ou des chlorures alcalins, il donne le titanate bibasique.

12. L'analyse faite par les méthodes précédentes a donné les résultats suivants.

On a d'abord constaté l'absence complète de soufre dans ce composé par les trois procédés suivants :

1° Fusion à la potasse, addition d'un cristal de chlorate, précipitation de l'acide titanique, recherche de l'acide sulfurique dans la liqueur ;

2° Digestion prolongée avec le liquide de fusion du carbonate de soude mêlé au salpêtre, lavage à l'eau, filtration,

précipitation de l'acide titanique et recherche de l'acide sulfurique;

3° Solution dans l'acide chlorhydrique, constatation qu'il ne se dégage pas de H^2S, précipitation de l'acide titanique de la liqueur, et recherche dans celle-ci de l'acide sulfurique.

	I.	II.	Calculé pour $2TiO^2, 3ZnO$.
Matière	0gr,138	0gr,380	100
$TiO^2 + Fe^2O^3$	0gr,0585	0gr,160	»
TiO^2	0gr,054	0gr,150	»
ZnO	0gr,079	0gr,220	»
Équivalent du FeO en ZnO	0gr,0045	0gr,010	»
Somme de ce nombre $+ ZnO$	0gr,0835	0gr,230	»
» $+ TiO^2$	0gr,1375	0gr,380	»
TiO^2 pour 100	39,64	39,37	39,7
Zn pour 100	60,36	60,63	60,3

13. Les deux autres titanates qui semblent se former dans l'action du sulfate de zinc sur l'acide titanique en présence du sulfate de potasse sont :

1° 1 titanate neutre violet, TiO^2, ZnO;

2° 1 titanate bibasique noir, $TiO^2, 2ZnO$.

Le premier de ces sels s'obtient en chauffant au rouge blanc un mélange de 2 d'acide titanique, 8 de sulfate de zinc et 3 de sulfate de potasse. C'est une masse violette à cassure conchoïdale de densité 3,17 à 20°.

Le second de ces sels s'obtient également au rouge blanc, mais en mettant un poids moitié moindre d'acide titanique pour les mêmes poids de sulfate.

C'est un corps noir, de densité 4,16 à 20°.

Les analyses de ces corps répondent bien aux formules indiquées, mais il convient d'observer que, les corps dont il s'agit n'étant pas cristallisés, leur composition demeure douteuse.

14. *Remarque*. — Des différents essais de production

des corps précédents, comparés entre eux, il résulte que deux facteurs interviennent principalement : la température et la quantité de fondant; au contraire, les proportions relatives du générateur mis en présence ont peu d'influence. Au rouge sombre, c'est toujours le titanate sesquibasique qui se forme; au rouge vif, c'est l'un des trois autres, suivant le rapport numérique entre les poids du fondant et du sulfate de zinc. Si ce rapport est beaucoup inférieur à $\frac{1}{2}$, on a le titanate acide; s'il est voisin de $\frac{1}{2}$, c'est le titanate neutre qu'on obtient; s'il dépasse l'unité, le titanate bibasique se forme. Ce point a été mis en évidence par les expériences suivantes :

a. 3 parties de TiO^2 et 12 de sulfate de zinc (proportion du titanate neutre) ont donné avec 1 partie de fondant le titanate acide; avec 6 parties, le titanate sesquibasique à basse température et le titanate neutre à haute température; enfin, avec 12 parties de fondant, on a le titanate bibasique.

b. Les titanates les moins basiques, chauffés avec des fondants (sulfates, chlorures alcalins), donnent le titanate basique. Ce fait s'explique-t-il par une dissociation des titanates les plus acides, en présence d'un excès de sulfate de potasse? Faut-il y voir l'intervention d'une réaction préalable du fondant sur l'acide titanique avec production d'un titanate de potasse, lequel agirait ensuite par double décomposition sur le sulfate de zinc? Cette dernière hypothèse me paraît la plus vraisemblable, car j'ai constaté la production de titanate de zinc, par l'action directe du sulfate de zinc sur le titanate de potasse.

15. Les mêmes méthodes appliquées au cuivre n'aboutissent pas, il se forme toujours de l'oxydule.

TITRE III.

COMPOSÉS DÉRIVÉS DU CHLORURE DE TITANE.

Sous ce titre, je rassemble deux séries de recherches. D'une part, celles qui ont pour objet les radicaux organo-métalliques de titane et, d'autre part, celles qui se rapportent aux titanates de phénols.

CHAPITRE I.

RECHERCHES SUR LE TITANE-ÉTHYLE.

1. Le titane forme, dans le troisième groupe de M. Mendelejeff, le sous-groupe électropositif. D'après les idées du savant russe, il ne doit pas produire de radicaux organo-métalliques, comme le silicium, le carbone et l'étain. De fait, jusqu'à ce jour, toutes les tentatives pour réaliser de semblables composés ont échoué, et je ne parlerais pas ici de mes propres expériences si elles n'avaient fourni un résultat inattendu, il est vrai, mais intéressant.

M. Cahours est le premier qui ait étudié cette question; il a mêlé du chlorure de titane au zinc-éthyle et n'a obtenu qu'un violent dégagement gazeux.

MM. Paterno et Peratoner ont répété cette expérience en la modérant par un fort refroidissement et ont reconnu la formation d'octane mêlé, suivant eux, à du titane-éthyle qu'ils n'ont pu isoler.

Quant à moi, j'ai successivement passé en revue les méthodes générales de formation des radicaux organo-métalliques.

A. L'action du titane métallique, seul ou mêlé au potassium ou au sodium, sur les iodures alcooliques, est absolument nulle. Le métal se retrouve indemne.

B. Il en est de même de l'action du titane métallique sur le zinc-éthyle, l'aluminium-éthyle, le mercure-éthyle.

Le métal reste toujours intact au sein du radical organo-métallique ou de ses produits de décomposition par la chaleur, lorsque la température a été suffisamment élevée.

C. L'action du chlorure de titane sur le mercure éthyle ne m'a pas non plus fourni le titane-éthyle; seulement, dans certaines circonstances, j'ai obtenu du trichlorure de titane Ti^2Cl^6.

2. Lorsqu'on mélange, en refroidissant, à 1 molécule de mercure-éthyle bien sec, maintenu dans une atmosphère carbonique, une molécule de chlorure de titane, versée goutte à goutte, il n'y a pas réaction; mais, si le mélange est enfermé dans un tube et chauffé vers 110°, on constate la formation de chlorure de mercuroséthyle, d'un gaz à odeur alcoolique qui ne contient ni chlore ni titane, et d'une matière violette.

Cette matière violette ne fume pas à l'air, elle est soluble en violet dans l'eau, où l'on retrouve du chlore et du titane; sa solution réduit le permanganate, l'acide sulfureux et les sels d'or, de platine, d'argent et de cuivre. Enfin un courant d'hydrogène donne par la chaleur de l'acide chlorhydrique et une poudre noire pyrophorique, formée en grande partie de bichlorure de titane. Le corps violet est donc du trichlorure, et la réaction qui lui donne naissance est représentée par la formule

$$2TiCl^4 + 2Hg(C^2H^5)^2 = 2Hg(C^2H^5)Cl + (C^2H^5)^2 + Ti^2Cl^6.$$

Lorsque la température du mélange devient trop considérable (180°), on retrouve surtout dans le tube du mercure, du bichlorure de mercure et du titane. Cela n'implique pas la formation, même momentanée, de titane-éthyle. A cette température, en effet, le mercure-éthyle se décompose spontanément et c'est l'action du mercure métallique sur le chlorure de titane qui donne le titane métallique.

3. Quand on substitue, dans ces expériences, le mer-

cure-phényle au mercure-éthyle, la réaction n'a pas lieu sans dissolvants, même à 100°. En présence de la benzine, au contraire, il se forme un peu de trichlorure et l'on retrouve dans le liquide, outre l'excès de chlorure de titane, du chlorure de mercure monophényle et du diphényle. Ce dernier a été isolé par cristallisation fractionnée à l'aide de l'alcool, où il est très soluble. On l'a caractérisé par son point de fusion (120°), la présence du groupe phényle (acide nitrique et acide sulfurique) et l'absence de chlore.

4. En définitive, le tétrachlorure de titane passe, sous l'influence des radicaux organo-métalliques du mercure, à l'état de trichlorure lorsque la température n'est pas élevée, et à l'état de titane métallique lorsque la température est suffisamment haute.

CHAPITRE II.

DES TITANATES DE PHÉNOLS.

1. Les réactions colorées [1], dont il sera parlé au Titre IV et obtenues par l'action de l'acide sulfurique et des phénols sur l'acide titanique, sont dues à la présence de matières plus ou moins rouges, solubles dans l'acide sulfurique concentré et complètement insolubles dans les autres dissolvants. Comme l'eau et les bases les décomposent, en donnant d'abord des matières jaune clair, puis de l'acide titanique, ces substances ne peuvent se retirer de leur solution sulfurique.

Heureusement, une autre méthode permet de les préparer par une voie qui en explique la constitution. En effet, si, en présence de certains dissolvants, l'on ajoute du chlorure de titane aux phénols, il se produit, avec un fort dégagement d'acide chlorhydrique, des matières

[1] Lucien Lévy, *Comptes rendus*, 1886.

rouges, ordinairement cristallisées, qui sont des titanates de phénols. Or ces éthers, dissous dans l'acide sulfurique concentré, deviennent des corps insolubles dans tous les autres dissolvants, décomposables par l'eau et la potasse, c'est-à-dire les substances mêmes des réactions colorées. Le mode d'action de l'acide sulfurique sur les phénols est trop général pour ne pas admettre que le résultat de la dissolution des titanates phényliques dans l'acide sulfurique concentré ne soit la formation de titanates de sulfoconjugués de phénols solubles dans un excès d'acide sulfurique.

En outre, le chlorure de titane donne avec l'acide oxyphénylsulfureux une matière rouge qui a toutes les propriétés des principes dont la couleur a été adoptée comme un caractère distinctif du titane. Dès lors, ces matières doivent être considérées comme les sulfoconjugués des titanates de phénols.

Cette explication repose tout entière sur la connaissance des produits obtenus par l'action du chlorure de titane sur les phénols.

Je vais passer en revue les principaux composés de cette série.

Titanate de phényle.

2. *Préparation* [1]. — On fait agir 1 molécule de chlorure de titane sur 4 molécules de phénol dissous dans de la benzine bien exempte d'eau et placée dans un matras parfaitement desséché. Comme le maniement du chlorure est difficile, il est bon d'opérer sur un poids correspondant à un volume exprimé par un nombre entier de centimètres cubes. Une pipette jaugée, sortant de l'étuve, sert à me-

---

[1] Postérieurement à la publication de mes réactions colorées, M. Arno Schumann aurait obtenu un composé moléculaire d'acide chlorhydrique et de titanate de phényle, en empêchant l'échauffement d'un mélange de chlorure de titane et de phénol (*Ber.*, XXIe année, 1888).

surer la quantité nécessaire du réactif, qui est versée immédiatement dans la solution de phénol préparée à l'avance.

La réaction est très vive, il se dégage de l'acide chlorhydrique dont on chasse les dernières portions à l'aide d'un courant d'hydrogène sec. A cet effet, le matras est fixé à un réfrigérant ascendant et placé dans un bain-marie dont la température ne dépassera pas 70°; le courant gazeux arrive au fond du liquide par un tube très large, pour éviter les obstructions.

Si l'on opère sur 5^{cc} de chlorure et sur $34^{gr},2$ de phénol, il faut prolonger le courant au moins vingt-quatre heures pour qu'il n'y ait plus trace de vapeurs chlorhydriques.

Lorsque ce résultat est atteint, on évapore la solution benzénique du titanate de phénol et on la laisse cristalliser.

La masse ainsi obtenue est redissoute à chaud dans un mélange contenant $\frac{1}{3}$ de benzine et $\frac{2}{3}$ d'éther de pétrole. Elle cristallise alors par refroidissement; on essore les cristaux sur une plaque poreuse absolument sèche, placée sous une cloche avec de la chaux, de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique et du caoutchouc ou de la paraffine. Ces matières ont pour but, la première, d'absorber les traces d'acide chlorhydrique; la deuxième, l'humidité; et les deux dernières, les carbures.

3. *Propriétés*. — α. Le titanate de phényle est en cristaux d'apparence rhomboédrique, d'un rouge rappelant à s'y méprendre celui du bichromate de potasse; de même que cette substance, il a une poussière beaucoup plus jaune; il est soluble dans la benzine, le toluène, l'alcool absolu, l'éther sec et le pétrole.

β. *Action de la chaleur*. — Jusqu'à 60°, la chaleur est sans action; à 100°, l'altération est déjà sensible, de sorte qu'après avoir été maintenue longtemps à cette température la matière ne fond plus, tandis que chauffée rapide-

ment elle fond vers 143°. A 150°, elle se décompose en dégageant des gaz combustibles.

γ. *Action de l'hydrogène naissant.* — L'acide chlorhydrique avec le zinc et l'étain donne la coloration violette du trichlorure de titane. L'amalgame de sodium et l'eau fournissent surtout de l'acide titanique dû à l'action de la soude, puis le produit de la réduction de cet acide.

δ. *Action des gaz réducteurs.* — Lorqu'on chauffe le titanate de phényle dans l'hydrogène, une partie est entraînée et une autre se transforme en phénol qui se sublime, de sorte qu'à l'orifice du tube on voit un tampon de phénol et de titanate. Si la température est poussée jusqu'à la calcination, une couche de charbon contenant du titane reste sur la nacelle. Cet élément métallique est à l'état d'acide titanique; car l'action prolongée de l'hydrogène donne au dépôt un aspect bleuâtre et l'enrichit en titane. Cela ne peut s'expliquer que par la réduction de l'oxyde.

L'hydrogène, en présence du sodium fondu, agit de même.

L'acide sulfureux n'altère pas le titanate de phényle à 60°; à une température élevée, il se produit du charbon qui, vu au microscope, présente nettement des angles de 30°, 60°, 90°, 120°, comme le graphite. On aperçoit de plus des grains d'acide titanique.

ε. L'acide carbonique, même à chaud, ne se fixe pas sur le titanate de phényle. Chauffe-t-on au delà d'une certaine limite, la matière se carbonise.

ζ. *Action des halogènes: Chlore.* — A froid, un courant de chlore échauffe très rapidement le titanate de phényle et il se sublime de gros cristaux blancs, solubles dans l'alcool, fusibles vers 50°. C'est du phénol dichloré ayant l'odeur caractéristique. La nacelle contient une matière résineuse, brune, partiellement soluble dans l'éther. La partie insoluble est de l'acide titanique; le liquide ayant servi de dissolvant est agité dans une boule à brome avec

de l'eau. Entre les deux liqueurs nage de l'acide titanique gélatineux que l'on peut retenir sur un filtre. Dans l'eau se retrouvent de l'acide chlorhydrique et un peu de phénol, qui provient de la saponification par elle du titanate de phényle non attaqué.

Pour citer un exemple, $8^{mgr},5$ ou $\frac{8^{mol},5}{80}$ d'acide titanique sont recueillis; l'acidité de l'eau vis-à-vis du tournesol est alors équivalente à $0^{mol},392$ (en milligrammes) d'hydrate de potasse; on trouve, dans cette eau, une quantité de chlore correspondant à $0^{gr},0485$ de chlorure d'argent, ou à $0^{mol},337$ d'acide chlorhydrique.

Ce qui prouve que l'acidité du phénol représente dans la liqueur celle de $(0^{mol},392 - 0^{mol},337) = 0^{mol},055$. Or, le titanate de phényle qui a produit ce phénol ne se saponifie jamais complètement dans l'eau; donc ces $0^{mol},055$ de phénol correspondent à un peu plus de $\frac{0^{mol},055}{4}$ de titane, de sorte que les $0^{mol},337$ d'acide chlorhydrique sont combinés à un peu moins de $\left(\frac{8^{mol},5}{80} - \frac{0^{mol},055}{4}\right) = \frac{7^{mol},4}{80}$ de titane.

Le rapport de l'acide chlorhydrique au titane combiné est donc un peu plus grand que $0,337 : \frac{7,4}{80}$ ou que 3,64. Il doit, par conséquent, être 4. En d'autres termes, il y a dans l'éther du tétrachlorure de titane qui constitue, avec le phénol bichloré, le produit principal de l'action du chlore.

Action du brome. — Un courant de vapeurs de brome sur du titanate de phényle froid produit une action très vive : la masse s'échauffe, fond et bouillonne; de l'acide bromhydrique se dégage et dans la nacelle il reste une matière brune. Si l'on transporte rapidement cette nacelle dans le vide sur la chaux et la paraffine (qui absorbe le brome en excès), le lendemain la masse est nettement séparée en deux couches. En dessous, du phénol tribromé

(cristaux insolubles dans l'eau, solubles dans les autres dissolvants, fusibles à 77°); et en dessus, du tétrabromure de titane, reconnaissable à sa couleur et à ce qu'il fume à l'air en donnant de l'acide bromhydrique. On a d'ailleurs mis en évidence la formation de ce tétrabromure par le procédé suivant :

Après avoir prolongé l'action du brome jusqu'à cessation complète du dégagement d'acide bromhydrique, pour être sûr qu'il ne subsistait pas de titanate de phényle non attaqué, le produit contenu dans la nacelle était repris par l'eau. Un précipité de phénol tribromé se séparait; sur une partie aliquote de la liqueur restante, débarrassée de tout le brome en excès à l'aide du sulfure de carbone, on dosait par acidimétrie le brome contenu à l'état d'acide bromhydrique, et sur une autre partie aliquote on évaluait le titane qui, chose remarquable, était à l'état d'acide titanique soluble.

On a trouvé dans une expérience conduite ainsi :

TiO^2	26^{mgr}
Ti	$0^{at},32$
HBr	$1^{mol},263$

or $\frac{1,263}{0,32} = 3,91$, nombre suffisamment voisin de 4 pour admettre la formation de $TiBr^4$.

En liqueur benzinique à 60°, l'action du brome paraît être la même; on retrouve une grande quantité de phénol tribromé, et il se forme un dépôt brun qui fume à l'air en donnant de l'acide bromhydrique et qui ne tarde pas à se transformer en acide titanique.

Action de l'iode. — Elle est analogue à celle du brome; seulement, à la fin de l'expérience, il faut avoir soin de chasser l'excès d'iode par un courant gazeux. On met en évidence la formation de phénol monoiodé et de tétraiodure de titane; le rendement est d'ailleurs très faible,

parce que la température de la vapeur d'iode est telle que le titanate de phényle se décompose presque immédiatement.

η. *Action de l'eau.* — L'eau décompose le titanate de phényle en donnant d'abord une matière jaune clair contenant encore du titane et du phényle et ensuite de l'acide titanique pur. On a étudié par une série d'expériences la vitesse de la décomposition. Le procédé consistait à partir d'un poids donné de matière et à le mettre dans l'eau. Au bout d'un certain temps on filtrait le résidu et l'on dosait volumétriquement le phénol dans la liqueur claire à l'aide du brome et de l'hyposulfite.

a. Expérience après action de l'eau pendant une heure.

Matière.... ... . 280^{mgr}

Après une heure de contact de la matière avec l'eau, on a ajouté 800^{cc} d'une liqueur de brome contenant $1^{gr},443$ par litre et telle que $50^{cc} = 13^{cc},9$ d'hyposulfite. Il a fallu ajouter $58^{cc},3$ d'hyposulfite correspondant à

$$58,3 \times \frac{50^{cc}}{13,9} = 209^{cc},7$$

de brome, Soit $800^{cc} - 209^{cc},7 = 590^{cc},3$ de brome utilisé, ce qui représente $851^{mgr},8029$ de brome ou $170^{mgr},86$ de phénol et $139^{mgr},6$ de phényle.

Or les 280^{mgr} de matière employés contenaient 204^{mgr} de ce radical avec 76^{mgr} du groupement TiO^4, d'où il résulte que la décomposition n'a eu lieu que pour les $\frac{2}{3}$ environ de la matière, et que le produit restant est formé de 76^{mgr} du groupement TiO^4 et de $64^{mgr},4$ de phényle. Ce qui fait sensiblement $\frac{5}{4}$ mol. de phényle pour TiO^4.

b. Expérience après action d'une grande quantité d'eau pendant vingt-quatre heures.

Matière......................... 184^{mgr}

On a mis 850^{cc} de brome, puis $79^{cc},5$ d'hyposulfite équivalant à 287^{cc} de brome.

Donc 563^{cc} de brome ont été employés. Cela correspond à 162^{mgr} de phénol ou à 132^{mgr} de phényle. Or, dans 184^{mgr} de la matière, il y a 137^{mgr} de phényle; en résumé, la décomposition était presque complète.

De ces deux expériences, il faut conclure que l'action de l'eau à froid est fonction du temps.

A 100°, la décomposition n'est pas complète immédiatement, mais à 120° elle se termine presque instantanément.

Expérience après action de l'eau pendant une heure à 120°.

Matière .... 127^{mgr}

Phénol trouvé 114^{mgr},6, soit 90 pour 100 au lieu de 89,4.

En définitive, l'action de l'eau sur le titanate de phényle dépend à la fois du temps et de la température; elle a par conséquent tous les caractères de la saponification.

Il semble cependant qu'il se forme immédiatement un titanate acide jaune et que ce serait lui qui se saponifierait avec le temps; le changement brusque d'aspect de la matière au contact de l'eau n'aurait pas d'autre cause. En effet, si la quantité de phénol devenue libre n'est jamais théorique, elle est toujours supérieure à 66 pour 100 de la totalité.

Remarquons que la formation du titanate $TiO^4H(C^6H^5)^3$ donnerait 25 pour 100, celle du titanate $TiO^4H^2(C^6H^5)^2$ 50 pour 100, celle du titanate $TiO^4H^3(C^6H^5)$ 75 pour 100 du phénol total.

Par suite, l'hypothèse de la production immédiate de ce dernier corps n'est pas acceptable. Mais le choix est possible entre les deux premiers; comme la saponification est assez lente, la plus grande probabilité est pour le titanate à 2 molécules de phényle.

Ainsi la première action de l'eau serait de former in-

stantanément le corps $TiO^4H^2(C^6H^5)^2$, qui se décomposerait lentement jusqu'à devenir de l'acide titanique.

θ. L'eau bromée a une action du même genre qui n'est pas non plus immédiate.

Ainsi, dans une expérience, après quelques heures d'action, on a constaté 77 pour 100 de phénol devenu libre (matière 234^{mgr}, phénol $117^{mgr},15$). Et dans une autre, après quarante-huit heures, on a retrouvé 82,246 pour 100 de phénol (matière 125^{mgr}, phénol $104^{mgr},86$). Le nombre théorique est 89,4 du phénol.

ι. L'action de l'alcool étendu se rapproche beaucoup de celle de l'eau. Avec le temps, on n'a que de l'acide titanique précipité, tandis que le premier dépôt contient encore du phénol.

κ. *Action des acides.* — L'acide sulfurique concentré dissout le titanate de phényle en donnant une masse huileuse rouge, insoluble dans tous les réactifs et qui est identique au produit obtenu en traitant, d'une part, la solution sulfotitanique par le phénol et, d'autre part, le chlorure de titane par les sulfoconjugués du phénol ; suivant toute vraisemblance, le produit formé est donc le sulfoconjugué du titanate de phényle.

Les acides chlorhydrique et azotique le dissolvent.

Les trois acides précédents étendus le saponifient à la manière de l'eau.

L'acide nitrique fumant, en petite quantité, donne une réaction très vive : il se forme une masse brune dont une partie est soluble dans la benzine ; de cette solution, par cristallisation fractionnée dans le mélange benzine-pétrole, on retire de l'acide picrique et du titanate de phényle non attaqué à cause de l'état résineux que prend la matière soumise à l'action de l'acide.

La partie insoluble est noire et donne, sous l'influence de l'eau, de l'acide titanique et de l'acide picrique : 234^{mgr} de ce résidu insoluble contenaient 100^{mgr} de TiO^2, soit

26,4 pour 100 de titane. Il y a donc un fort excès d'acide titanique par rapport à la teneur du titanate picrique (5 pour 100).

Cela se comprend, le premier effet de l'acide nitrique fumant est de nitrifier le phénol et par conséquent de produire le titanate picrique. Mais dans cette réaction, prend naissance de l'eau qui saponifie et le titanate picrique déjà formé, et le titanate phénylique non encore attaqué, d'où l'origine de l'acide titanique insoluble dans la benzine et de l'acide picrique soluble.

L'acide nitrique fumant ajouté sur le titanate phénylique en grande quantité donne de l'acide titanique et de l'acide picrique.

Enfin, pour terminer l'action des acides sur le titanate de phényle, disons que l'acide phosphorique anhydre le carbonise à moins qu'il n'y ait de la benzine en présence, auquel cas il est sans action.

λ. *Action des alcalis.* — Si, dans une solution concentrée de potasse, on met du titanate de phényle, on a d'abord un précipité jaune gélatineux contenant du titane et du phénol. Peu à peu le précipité jaune blanchit, c'est alors de l'acide titanique mêlé de potasse.

La potasse étendue donne ce précipité blanc beaucoup plus vite que la potasse concentrée.

La potasse fondante décompose le titanate, il se forme une poudre blanche insoluble dans l'eau (titanate de potasse) et des gouttes huileuses de phénol qui ne tardent pas à se carboniser.

L'action de la soude est identique, mais comme celle-ci est beaucoup moins facilement entraînée par l'acide titanique que la potasse, le précipité blanc est de l'acide titanique presque pur ; ce qui prouve que l'effet réel des alcalis sur le titanate de phénol est de fournir un corps qui ne contient pas d'alcali combiné et qui est par conséquent le même que celui produit par l'eau pure. Cette matière

semble être un titanate acide très peu stable plus ou moins mêlé d'acide titanique.

L'ammoniaque en solution agit comme la potasse, mais plus vite.

Si, dans une solution benzénique de titanate de phényle parfaitement sèche, on met de la soude fondue ou de l'éthylate de sodium bien exempt d'eau, la réaction est du même genre; il se forme d'abord un précipité verdâtre qui blanchit; or ce précipité contient à la fois du titane, de la soude et du phénol, et dans le précipité blanc résiduel, on ne trouve que du titane et de la soude.

La réaction s'explique facilement; en l'absence d'eau, la saponification se fait, dans le premier cas, par exemple, à l'aide de l'hydrate de sodium lui-même, et le produit intermédiaire n'est plus un titanate acide, mais son sel de soude. Ce sel se saponifie sous l'influence de l'eau qui prend naissance dans la réaction et laisse comme résidu du titanate de soude mêlé d'acide titanique.

Remarque. — Si l'éthylate de sodium n'est pas très homogène, s'il contient encore du sodium et de l'alcool, ceux-ci dégageront de l'hydrogène qui agira sur l'acide titanique formé et lui donnera l'aspect bleuâtre bien connu.

4. *Analyse.* — La substance précédente ne contient jamais que des traces de chlore (0,6 pour 100 au maximum); obtenue par deux cristallisations, dans le mélange benzine-pétrole, elle n'en contient pas.

On l'a constaté de deux manières, soit par ébullition avec l'ammoniaque, soit par calcination avec la chaux.

L'analyse a été faite ainsi : le titane a été dosé par calcination en ayant soin d'humecter la substance d'un peu d'acide sulfurique. Les autres éléments ont été obtenus à l'aide de combustions; il est bon de chauffer alors la substance un peu fort.

	I.	II.	III.	Calculé pour $TiO^4(C^6H^5)^4$.
Matière........	$0^{gr},1995$	$0^{gr},141$	$0^{gr},2475$	100
TiO^2..........	$0^{gr},0385$	$0^{gr},027$	$0^{gr},047$	»
Ti pour 100....	11,56	11,48	11,39	11,42
Matière........	$0^{gr},3035$	$0^{gr},333$	$0^{gr},387$	»
CO^2...........	$0^{gr},761$	$0^{gr},8385$	$0^{gr},971$	»
H^2O..........	$0^{gr},140$	$0^{gr},151$	$0^{gr},1695$	»
C pour 100....	68,36	68,67	68,42	68,51
H pour 100....	5,10	5,01	4,86	4,76
O p. 100 (p. dif.).	15,00	14,84	15,33	15,31

Action du chlorure de titane sur l'acide picrique. Combinaison du titanate picrique avec le chlorure de titane

$$2TiCl^4 + TiO^4[C^6H^2(AzO^2)^3]^4.$$

5. Lorsqu'on mélange du chlorure de titane à de l'acide picrique bien sec en solution concentrée dans la benzine, il se dégage de l'acide chlorhydrique et des cristaux mamelonnés rouge-brique se déposent. Quelquefois la cristallisation est lente à se produire, mais, dans ce cas, il suffit d'amorcer par un fragment de cristal dû à une opération antérieure pour faire déposer la solution.

Cette substance est une combinaison moléculaire d'acide picrique et de chlorure de titane, répondant à la formule

$$2TiCl^4 + TiO^4[C^6H^2(AzO^2)^3]^4.$$

6. *Propriétés.* — Elle brûle à l'air en fusant, est soluble dans l'éther absolu d'où une concentration rapide la dépose, mais les cristaux se détruisent au fur et à mesure de leur formation. L'eau et les bases la décomposent en donnant de l'acide titanique et de l'acide picrique. L'alcool absolu la dissout, et par évaporation à l'air on a d'abord une très grande quantité d'acide picrique mêlé à environ 1 pour 100 d'acide titanique, puis une poudre brune en faible proportion, constituée par de l'acide titanique et de l'acide picrique et qui doit être un titanate picrique acide

analogue aux composés obtenus dans les mêmes circonstances avec le titanate de phényle.

Les acides sulfurique et azotique concentrés, l'acide chlorhydrique étendu agissent comme l'eau, tandis que ce dernier acide concentré dédouble les cristaux rouges en une matière noire, qui est le titanate picrique, et en chlorure de titane, qui se dissout. D'ailleurs le titanate picrique ne tarde pas à se saponifier lui-même en passant par l'intermédiaire du produit brun (titanate acide).

A l'air, le composé d'addition s'altère spontanément avec production de vapeurs chlorhydriques et blanchiment de la masse. Celle-ci est alors constituée par de l'acide titanique et du titanate picrique. La combinaison moléculaire laissée au contact d'une solution picrique réagit sur elle par le chlorure de titane qu'elle contient, et ses cristaux, sans changer de forme, noircissent à la surface en formant un dépôt de titanate picrique; la transformation n'est jamais complète et le centre des cristaux contient toujours du chlore. Au contraire, le dédoublement du composé s'achève lorsqu'on chauffe longtemps sa solution benzénique; mais à cause du peu de stabilité du chlorure titanique, la substance noire obtenue est fatalement mélangée d'un excès d'acide titanique.

7. Les analyses ont été faites de deux manières.

A. Les cristaux, rapidement essuyés avec du papier de soie, sont enfermés dans un petit tube bien sec que l'on pèse, que l'on vide dans le vase où se fera l'analyse, et que l'on pèse de nouveau. La différence de poids donne la quantité de matière sur laquelle porte l'analyse. Le dosage du titane était réalisé soit (*a*) par simple calcination du produit après l'avoir humecté d'acide sulfurique pour éviter les explosions, soit (*b*) par décomposition immédiate dans l'eau, neutralisation avec la potasse, précipitation par ébullition, filtration, calcination, fusion au bisulfate et précipitation

suivant la méthode générale. Le chlore était dosé dans la liqueur filtrée.

B. Une certaine quantité de la matière à analyser est préparée dans un Becher Glass très sec, l'eau mère est décantée, les cristaux sont lavés rapidement avec de la benzine. On verse alors sur eux de l'eau et un bouchon est mis sur le Becher Glass. La décomposition terminée, on neutralise la liqueur en présence de la phtaléine avec une potasse titrée. Cela fournit l'acidité totale. On dose le titane et le chlore par le procédé A, *b*.

Analyses par la méthode A, *a*.

	I.	II.	Calculé pour $2\,TiCl^4 + TiO^4[C^6H^3(AzO^2)^3]^4$.
Matière........	0gr,238	0gr,251	100
TiO^2..........	0gr,039	0gr,044	»
Ti pour 100 ...	10,1	10,4	10,55

Analyse par la méthode A, *b*.

		Calculé pour $2\,TiCl^4 + TiO^4[C^6H^3(AzO^2)^3]^4$.
Matière..........	0gr,167	100
TiO^2............	0gr,029	»
AgCl............	0gr,136	»
Ti pour 100......	10,4	10,55
Cl pour 100......	20,71	21,55

Toutes les analyses faites par cette méthode donnent trop de titane et pas assez de chlore. C'est un effet de la décomposition subie pendant le séchage.

La deuxième méthode n'a pas cet inconvénient.

Analyses par la méthode B.

	I.	II.	III.	IV.	$2TiCl^4$ $TiO^4[C^6H^2(AzO^2)]^3)^4$.
TiO^2	$0^{gr},107$	$0^{gr},075$	$0^{gr},053$	$0^{gr},065$	240
AgCl	$0^{gr},525$	$0^{gr},3885$	$0^{gr},250$	$0^{gr},3075$	1168
Acidité totale en molécules de potasse $= \alpha$..	5,367	4,00	2,5	3,175	12
Titane en atomes $= \theta$...	1,33	0,93	0,66	0,81	3
Cl en atomes $= \gamma$	3,69	2,49	1,59	2,14	8
Acide picrique en atomes $= \alpha - \gamma$	1,677	1,51	0,91	1,035	4
Rapport $\frac{\gamma}{\theta}$	2,76	2,69	2,41	2,64	2,67
Rapport $\frac{(\alpha-\gamma)}{\theta}$	1,25	1,62	1,38	1,25	1,33
Total de ces 2 rapports.	4,01	4,31	3,79	3,89	4

On voit qu'en général, à part dans l'analyse I, il manque un peu de chlore; cela s'explique d'après le mode opératoire, puisque, pendant les lavages, la matière émet des vapeurs chlorhydriques.

Titanate picrique $TiO^4[C^6H^2(AzO^2)^3]^4$.

8. *Préparation*. — La matière noire dont il a été parlé plus haut n'est jamais pure. Provient-elle de l'action de l'acide picrique en excès sur les cristaux rouges, elle est toujours mélangée intimement à la substance de ces cristaux et contient du chlore parce que la transformation n'est que superficielle. Si, au contraire, elle a pour origine le traitement par l'acide chlorhydrique ou par la chaleur de ces mêmes cristaux rouges, elle retient alors de l'acide titanique en excès.

9. *Propriétés*. — Ses propriétés générales sont celles de tous les titanates de phénols et se résument en un mot : grande facilité de saponification. A cause de l'acide picrique dont elle est formée, elle est très fusante, ce qui rend la

calcination impossible sans avoir préablement mouillé la matière avec de l'acide sulfurique.

On n'a pu fixer sur elle le chlorure de titane.

10. *Analyse.* — Dans une première série de recherches, j'ai comparé les formules brutes obtenues, à l'aide de la méthode précédente dans l'analyse de cristaux rouges, plus ou moins transformés en titanate picrique.

	Échantillon de transformation avancée.	Échantillon de transformation moins avancée.
	I.	II.
TiO^2	$0^{gr},101$	$0^{gr},165$
AgCl	$0^{gr},235$	$0^{gr},640$
Acidité totale en molécules de KOH = α	5,085	8,05
Titane en atomes = θ	1,26	2,062
Chlore en atomes = γ	1,63	4,46
Acide picrique en atomes = $\alpha - \gamma$	3,455	3,59
Rapport $\frac{\gamma}{\theta}$	1,29	2,16
Rapport $\frac{\alpha - \gamma}{\theta}$	2,19	1,7

Si l'on suppose que tout le chlore de ces matières appartient aux cristaux rouges mélangés, il reste dans le premier échantillon $\left(1^{at},26 - \frac{3}{8}\,1^{at},63\right) = 0^{at},648$ de titane et $\left(3^{mol},455 - \frac{1^{mol},63}{2}\right) = 2^{mol},64$ d'acide picrique pour constituer le titanate noir. Or $\frac{2,64}{0,648} = 4,07$ très voisin de 4, ce qui prouve que le premier échantillon peut être considéré comme un mélange de la matière rouge et du titanate normal noir.

Dans le deuxième échantillon, le nombre d'atomes de titane qui n'est pas lié au chlore est égal à

$$2^{at},062 - \frac{3}{8}\cdot 4^{at},46 = 0^{at},39$$

et l'acide picrique en excès à

$$3^{mol},59 - \frac{4^{mol},46}{2} = 1^{mol},36.$$

Or $\frac{1,36}{0,39} = 3,6$, nombre encore voisin de 4, ce qui conduit à la même conclusion que plus haut.

Dans une autre voie, une matière noire ne contenant plus de chlore par suite de l'action prolongée de la chaleur, mais mêlée d'acide titanique libre servait de point de départ. Un poids de la matière était analysé d'après la méthode B qui a servi aux cristaux rouges.

Matière	$0^{gr},3725$
TiO^2	$0^{gr},093$
Acidité totale α	$1^{mol},266$ de KOH.
Ti pour 100	15,03
Valeur de Ti en atomes θ	1,1625

$$\frac{\alpha}{\theta} = \frac{1,266}{1,1625} = 1,089.$$

Si l'on admet que la formule est représentée par

$$x\,TiO^2 + TiO^4H^{4-a}[C^6H^2(AzO^2)^3]^a,$$

on devra avoir

$$\frac{a}{1+x} = 1,089,$$

et

$$\frac{(1+x)\,48}{x \times 80 + 116 + a \times 211} = 0,1503.$$

D'où $(1+x) = 3,46$, et $a = 3,75$, c'est-à-dire, en chiffres ronds, 4.

La formule répond donc à un mélange de TiO^2 et de titanate normal noir.

On voit que la conséquence de ces deux séries de recherches est la même : il existe un titanate picrique normal

noir, mêlé tantôt aux cristaux rouges, tantôt à de l'acide titanique.

Titanate de métacrésol $TiO^4(C^7H^7)^4$.

11. *Préparation, propriétés.* — Le métacrésol donne, par la méthode générale, un titanate déliquescent et fort altérable à l'air. Très soluble dans la benzine, l'alcool, le phénol et le crésol, il l'est moins dans l'éther acétique et le pétrole.

C'est cette particularité qu'on utilise pour l'isoler dans un état de pureté suffisant : précipité de sa solution benzinique par un grand volume de pétrole, il est lavé rapidement par décantation et mis à sécher dans le vide.

Il ne faut pas insister sur le lavage au pétrole à cause de l'altérabilité du produit.

12. *Analyse.* — Les analyses faites sur un produit de cette nature ont donné des résultats indiquant un léger excès de crésol.

Le titane a été dosé par calcination ; les autres éléments par combustion.

	I.	II.	Calculé pour $TiO^4(C^7H^7)^4$.
Matière............	0gr,235	0gr,324	»
TiO^2..............	0gr,037	0gr,0515	»
Ti pour 100........	9,48	9,54	10,09
Matière............	0gr,185	0gr,4305	»
CO^2...............	1gr,002	1gr,079	»
H^2O..............	0gr,2105	0gr,2855	6,07
C pour 100........	70,92	71,08	70,58
H pour 100........	6,08	»	5,87

Dans des produits lavés trop longtemps, on a vu monter le titre du titane jusqu'à 32 pour 100. Il y avait décomposition manifeste par l'humidité de l'air.

Titanate de paracrésol $TiO^4(C^7H^7)^4$.

13. *Préparation.* — Si l'on attaque, par le chlorure de titane en léger excès, le paracrésol dissous dans le pétrole, après l'expulsion de l'acide chlorhydrique à l'aide d'un courant d'hydrogène, le produit formé cristallise en une masse confuse de petits cristaux dont la couleur rappelle celle du phosphore rouge.

Il faut que le chlorure soit en excès, parce que le titanate de paracrésol est infiniment soluble dans ce crésol et n'y peut cristalliser.

Le produit retient toujours du chlorure de titane dont on le sépare par des cristallisations répétées dans le pétrole, ou mieux dans le pétrole additionné de quelques gouttes de benzine; la cristallisation est alors plus nette, mais elle ne se produit que par amorçage.

Les cristaux sont rapidement jetés sur une plaque poreuse sortant de l'étuve et mise immédiatement à l'abri de l'humidité de l'air sous une cloche contenant de la chaux, de l'acide sulfurique, de l'anhydride phosphorique et du caoutchouc.

14. *Propriétés.* — Le titanate de paracrésol est une substance brun puce, très déliquescente à l'air, infiniment soluble dans l'eau, l'alcool et la benzine, peu soluble dans l'éther de pétrole, fondant au-dessous de 100° et ayant les propriétés générales de tous les titanates vis-à-vis de l'eau, des bases et des acides.

15. *Analyse.* — On n'a dosé dans ce produit que le titane et le chlore; le premier par calcination, le second par calcination avec la chaux vive et précipitation à l'état de chlorure d'argent.

		Calculé pour $TiO^4(C^7H^7)^4$.
Matière................	$0^{gr},340$	100
TiO^2..................	$0^{gr},057$	»
Ti pour 100............	10,5	10,09
Matière................	$0^{gr},460$	»
AgCl.................	$0^{gr},011$	»
Cl pour 100............	0,63	»

Si l'on suppose que le chlore est à l'état de chlorure de titane, il exige 0,21 de titane.

Il reste donc dans le paracrésol $10,5 - 0,21 = 10,29$ pour 100 de titane. Le nombre théorique est de 10,09 pour 100.

Titanate de thymol $TiO^4(C^{10}H^{13})^4$.

16. *Préparation.* — Il se prépare comme celui de phénol ; mais, pour le faire cristalliser, il faut employer un mélange de pétrole et de benzine, très riche en pétrole $(\frac{95}{100})$, car il est infiniment soluble dans la benzine.

17. *Propriétés.* — Il est constitué par de beaux cristaux mamelonnés très déliquescents et très altérables à l'air, très solubles dans la benzine, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'anhydride acétique, l'essence de térébenthine, le phénol fondu. Il est, au contraire, peu soluble dans le pétrole, l'éther acétique et l'acétone.

Il se calcine facilement et donne alors un acide titanique particulièrement pur. Cet acide titanique a un aspect mousseux ; cela tient à ce que le titanate de thymol subit un commencement de fusion avant de se calciner. J'ai vérifié que cet acide titanique n'était pas une variété nouvelle : sa densité est comprise entre 4,2 et 4,4, comme celle du rutile. Il n'est pas soluble dans les acides chlorhydrique, nitrique et iodhydrique, même à 120°.

Le titanate de thymol est décomposable par l'eau, les

bases et les acides. De l'acide sulfurique, on peut retirer des cristaux de thymol.

18. *Analyse.* — L'analyse a été faite par calcination pour le titane et par combustion pour les autres éléments.

	I.	II.	Calculé pour $TiO^4(C^{10}H^{13})^4$.
Matière............	$0^{gr},137$	$0^{gr},121$	644
TiO^2..............	$0^{gr},017$	$0^{gr},015$	80
Ti pour 100.......	7,44	7,44	7,45
Matière............	$0^{gr},4015$	$0^{gr},425$	644
CO^2...............	$1^{gr},089$	$1^{gr},1325$	»
H^2O..............	$0^{gr},314$	$0^{gr},333$	»
C pour 100.........	73,97	74,18	74,5
H pour 100.........	8,68	8,7	8,6
O pour 100.........	9,91	9,68	9,45

Titanate de naphtol-α $TiO^4(C^{10}H^7)^4$.

19. *Préparation.* — La préparation se fait par la méthode générale; le produit est lavé très soigneusement, d'abord à la benzine, puis avec de l'alcool absolu qui enlève l'excès de naphtol.

20. *Propriétés.* — C'est une substance brune amorphe complètement insoluble dans les dissolvants neutres. La chaleur, jusqu'à 110°, ne l'altère pas.

Les réactifs agissent sur lui comme sur les autres titanates.

21. *Analyse.* — Elle a été faite par calcination pour le dosage du titane et par combustion pour les autres éléments.

	I.	Échantillon parfaitement lavé. II.	Calculé pour $TiO^4(C^{10}H^7)^4$.
Matière............	$0^{gr},274$	$0^{gr},333$	100
TiO^2..............	$0^{gr},036$	$0^{gr},043$	»
Ti pour 100........	7,87	7,64	7,73

	I.	Échantillon parfaitement lavé. II.	Calculé pour $TiO^4(C^{10}H^7)^4$.
Matière	$0^{gr},431$	$0^{gr},420$	»
CO^2	$1^{gr},216$	$1^{gr},190$	»
H^2O	$0^{gr},1825$	$0^{gr},170$	»
C pour 100	76,94	77,28	77,34
H pour 100	4,704	4,47	»
O pour 100	10,486	10,61	10,62

Titanate de naphtol-β $TiO^4(C^{10}H^7)^4$.

22. *Préparation, propriétés.* — Obtenu comme le précédent, c'est un produit moins rouge que son isomère; comme il est très soluble dans les dissolvants du naphtol-β, il n'a pu être produit complètement débarrassé de l'excès de naphtol.

23. *Analyse.* — Dans un échantillon préparé avec le plus grand soin, on a trouvé :

	I.	II.	Calculé pour $TiO^4(C^{10}H^7)^4$.
Matière	$0^{gr},264$	$0^{gr},309$	100
TiO^2	$0^{gr},031$	$0^{gr},037$	»
Ti	7,04	7,1	7,73

Action du chlorure de titane sur la résorcine.

24. La résorcine produit sur le chlorure de titane une action analogue à celle des autres phénols. Il se forme une matière rouge brun insoluble dans la benzine, très déliquescente et tellement altérable à l'air qu'il est impossible de l'isoler et de la laver sans décomposition. Un échantillon non lavé, mêlé par conséquent d'un excès de résorcine a donné Ti = 12,7 pour 100. Quant à la matière lavée, elle contient une proportion de titane qui augmente avec les lavages jusqu'à 35,81 pour 100 et 41,72 pour 100.

Il paraît vraisemblable que la matière rouge est le titanate $TiO^4(C^6H^4)^2$ (Ti pour 100 = 14,5), mais que l'action de l'humidité de l'air le décompose en donnant de la résorcine et de l'acide titanique. Peut-être y a-t-il aussi une action oxydante de l'air, comme il s'en produit souvent sur les dérivés de la résorcine.

Titanate d'acide salicylique $TiO^4(C^6H^4CO)^2$.

25. *Préparation.* — Il se prépare d'après la méthode générale à l'aide de 1 molécule de chlorure de titane et de 2 molécules d'acide salicylique.

Le lavage à la benzine est long, parce que ce dernier acide y est peu soluble. Il vaut mieux enlever l'excès d'acide salicylique par l'éther sec.

26. *Propriétés.* — C'est un corps cristallin répondant à la formule $TiO^4(C^6H^4.CO)^2$, rouge-ponceau à peine soluble dans la benzine, le phénol, l'éther; à 110°, il reste inaltéré par la chaleur. Calciné à l'air, il brûle difficilement, si on ne l'a pas humecté de quelques gouttes d'alcool et d'acide sulfurique.

L'eau froide le décompose lentement en acide salicylique et en un produit jaune qui ne tarde pas à blanchir. D'après la quantité d'acide salicylique qu'on retrouve dans l'eau, il est probable que cette matière jaune est un titanate acide $TiO^4H^2(C^6H^4\text{-}CO)$, mais ce corps se détruit presque au fur et à mesure de sa formation.

L'eau bouillante, les acides étendus surtout à chaud, les bases concentrées décomposent le titanate salicylique presque immédiatement. Les bases étendues donnent comme l'eau des produits jaunes très instables contenant des alcalis. Ce sont sans doute les sels du titanate acide. L'action des alcalis n'est pas immédiate. Ainsi $126^{mgr},5$ de matière sont mis en présence, pendant quelques minutes, avec un excès

de potasse titrée. On évalue ensuite le résidu de potasse par alcalimétrie, et l'on obtient $138^{mgr} \times 0,75$ d'acide salicylique au lieu de $138^{mgr} \times 0,78$.

Une opération analogue faite après plusieurs jours de contact avec la potasse a donné, pour $137^{mgr},5$ de matière, 89,15 pour 100 d'acide salicylique au lieu de 89,375.

Ces deux expériences prouvent que la décomposition par les alcalis est bien une saponification, c'est-à-dire une décomposition fonction du temps.

27. *Analyse.* — L'analyse du titanate d'acide salicylique a été faite de deux manières.

A. On a dosé le titane par calcination, et le charbon et l'hydrogène à l'aide d'une combustion avec le chromate de plomb. La matière calcinée doit être humectée d'acide sulfurique.

B. Par double décomposition à l'aide d'une solution titrée d'acide sulfurique et d'une douce chaleur, l'augmentation de titre donne l'acide salicylique, et l'on dose le titane dans la solution par la méthode générale.

Analyses par la méthode A.

	I.	II.	III.	Calculé pour $TiO^4(C^6H^4.CO)^2$.
Matière	$0^{gr},105$	$0^{gr},289$	$0^{gr},410$	100
TiO^2	$0^{gr},026$	$0^{gr},071$	$0^{gr},102$	»
Ti pour 100	14,81	14,74	14,92	15
Matière	$0^{gr},315$	$0^{gr},483$	$0^{gr},467$	»
CO^2	$0^{gr},607$	$0^{gr},929$	$0^{gr},898$	»
H^2O	$0^{gr},085$	$0^{gr},116$	$0^{gr},117$	»
C pour 100	52,55	52,49	52,18	52,5
H pour 100	2,99	2,7	2,78	2,5
O pour 100	29,65	30,07	30,12	30,00

Analyses par la méthode B.

		Calculé pour $TiO^4(C^6H^4.CO)^2$.
Matière................	$0^{gr},224$	100
TiO^2..................	$0^{gr},055$	»
Ti pour 100.............	14,73	15
Matière................	$0^{gr},199$	»
Acide salicylique.......	$0^{gr},1726$	»
» p. 100..	86,73	86,2

Le produit contenait un léger excès d'acide salicylique.

Action du gaz ammoniac sur le titanate salicylique $TiO^4(C^6H^4-CO)^2+2AzH^3$.

28. Le gaz ammoniac parfaitement sec passant sur le titanate salicylique s'y fixe en donnant un produit jaune de chrome soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La solution de cette matière dans l'eau, même après ébullition, est neutre au tournesol et cela s'explique facilement : cette substance est un titanate salicylique combiné à 2 molécules de gaz ammoniac qui neutralisent l'acide salicylique devenu libre par la saponification.

Les deux molécules d'ammoniaque se dégagent à 100° en laissant le produit primitif apte à fixer de nouveau l'ammoniaque. Les acides étendus et les bases agissent comme sur le titanate salicylique lui-même.

Analyse.

I. $0^{gr},217$ de titanate salicylique ont fixé $0^{gr},123$ d'ammoniaque évalués par l'augmentation de poids; à 110° ils les perdent : soit une fixation de 10,59 pour 100 d'ammoniaque.

Le nombre théorique pour $TiO^4(C^6H^4.CO)^2+2AzH^3$ est de 10,6 pour 100.

II. $0^{gr},170,5$ de matière ammoniacale calcinée a donné 38,5 d'acide titanique, soit 15,54 pour 100 de titane; le nombre théorique pour la formule $TiO^4(C^6H^4.CO)^2 + 2AzH^3$ est 13,5 pour 100.

TITRE IV.

ÉTUDE DU TITANE AU POINT DE VUE ANALYTIQUE.

Les principales réactions des sels de titane, indépendamment des perles, sont : d'une part, la coloration jaune produite par l'acide sulfurique et l'eau oxygénée; d'autre part, la transformation en trichlorure violet sous l'influence de l'hydrogène naissant.

La première méthode est fort sensible, mais n'est applicable que dans des milieux où l'eau oxygénée peut subsister et d'où ce réactif ne dégage ni chlore, ni brome, ni iode, qui masqueraient la coloration caractéristique de la présence du titane.

La deuxième réaction manque de sensibilité et est trop variable avec la nature de la solution : c'est ainsi qu'en présence des fluorures la liqueur ne devient pas violette, mais verte; une faible proportion de niobium cache complètement la teinte violette sous une forte nuance bleue, et, chose mal expliquée, souvent brune (acide ilménique?).

CHAPITRE I.

NOUVEAUX RÉACTIFS DU TITANE (1).

1. J'ai trouvé une série de nouvelles réactions colorées de l'acide titanique qui permettent, non seulement de le

---

(1) Lucien LÉVY, *Comptes rendus*, 29 novembre, 13 décembre 1886.

reconnaître lorsqu'il est seul, mais aussi en mélange avec plusieurs autres.

Le mécanisme de ces réactions a été étudié plus haut; qu'il suffise ici de rappeler que les réactifs employés sont tous à fonction phénolique et qu'on n'a rien obtenu dans les mêmes conditions avec les autres corps essayés, sauf cependant avec la brucine. Les alcools méthylique, éthylique, amylique, l'éther, les aldéhydes acétique, benzoïque, la glucose, le sucre, l'acétone, la quinone, l'anthraquinone, les acides acétique, oxalique, benzoïque, la cinchonine, la quinine, la quinidine, l'atropine, la strychnine sont tous inertes en présence de l'acide titanique et des autres acides soumis à ce mode d'investigation, et par réciprocité les phénols pourront donc, à leur tour, être caractérisés à l'aide des acides minéraux qui réagissent sur eux. Cependant, il faut observer qu'en présence de l'acide sulfurique certains corps produisent des phénols, tels, par exemple, les carbures aromatiques.

2. Le mode opératoire est celui-ci : Mettre une trace du réactif (plus de $\frac{1}{4}$ de milligramme) dans un verre de montre, humecter de 8 gouttes d'acide sulfurique et ajouter quelques grains de la poussière de l'acide à essayer, ou bien une parcelle d'un de ses sels anhydres. Quand il s'agit de l'acide stannique, il est nécessaire d'en employer une assez grande quantité et d'ajouter un peu d'eau au mélange.

Les résultats obtenus sont consignés dans les Tableaux suivants :

A.

	Colorations fournies	
Réactifs.	par l'acide titanique.	par l'acide niobique.
Morphine...........	Cramoisie.	Nulle.
Codéine.............	Nulle.	Mauve, lente à se produire.

Réactifs.	Colorations fournies par l'acide titanique.	Colorations fournies par l'acide niobique.
Brucine	Légèrement cramoisie.	Café au lait.
Phénol	Rouge brique.	Jaune.
Naphtol-α	Verdâtre, puis violette,	Verte, puis gris ardoise.
Naphtol-β	Café brûlé.	Gomme-gutte.
Thymol	Grenat.	Chair, puis brune.
Résorcine	Chair, puis brun rouge.	Jaunâtre.
Hydroquinone	Cramoisie.	Gris sale, puis violet mauve.
Pyrocathéchine	Brun rouge.	Gris perle.
Pyrogallol	Cramoisie, puis brune.	Gris verdâtre.
Acide salicylique	Chair, puis rouge brique.	Rose, puis chair.
» oxybenzoïque, méta-	Jaune de chrome.	Jaune clair.
» oxybenzoïque, para-	Jaune de chrome.	Nulle.
» gallique	Rouge brique.	Nulle.

B.

Réactifs.	Colorations fournies par l'acide tantalique.	Colorations fournies par l'acide stannique et l'eau.
Morphine	Jaune, puis brune.	Nulle.
Codéine	Vert d'eau.	Nulle.
Brucine	Rose thé.	Nulle.
Phénol	Rose, puis verte, passant au rose par l'eau.	Nulle.
Naphtol-α	Vert de Scheele.	Verte.
Naphtol-β	Verdâtre.	Violet pourpre.
Thymol	Jaune, puis olivâtre.	Rose léger.
Résorcine	Gris sale, puis améthyste, puis rose.	Orange.
Hydroquinone	Verdâtre, puis jaune.	Légèrement jaune.
Pyrocathéchine	Verdâtre.	Légèrement jaune.
Pyrogallol	Verdâtre.	Rose thé.
Acide salicylique	Nulle.	Nulle.
» oxybenzoïque, méta-	Jaune très clair.	Nulle.
» oxybenzoïque, para-	Nulle, après 24 heures groseille.	Nulle.
» gallique	Nulle.	Nulle.

C.

Réactifs.	Colorations dues à l'acide arsénique.	Colorations dues à l'acide vanadique — sans eau.	Colorations dues à l'acide vanadique — avec addition d'eau.
Morphine	Nulle.	Nulle.	Rose, puis vert.
Codéine	Nulle.	Légèrement verte.	Précipité violet, soluble dans l'eau en excès.
Phénol	Nulle.	Sépia.	Sépia.
Naphtol-α	Verte.	Verte.	Vert clair.
Naphtol-β	Brune.	Verte.	Vert clair.
Thymol	Sépia.	Jaunâtre.	Rose.
Résorcine	Sépia.	Vert noir,	Violette.
Hydroquinone	Jaunâtre.	Jaune vert.	Verte.
Pyrocathéchine	Gris verdâtre, puis violet améthyste.	Vert noir.	Verte.
Pyrogallol	Brune.	Sépia.	Rose.
Acidesalicylique	Nulle.	Nulle.	Verte.
» oxybenzoïque, méta-	Nulle.	Nulle.	Rose.
» gallique	Nulle.	Nulle.	Verdâtre.

D.

Réactifs.	Colorations fournies par l'acide molybdique.	Colorations fournies par l'acide arsénieux et l'oxyde d'antimoine.
Morphine	Rose.	Nulle.
Codéine	Verte.	Lilas très clair, avec As^2O^3 seulement.
Phénol	Nulle.	Rose.
Naphtol-α	Verte.	Verte.
Naphtol-β	Verte.	Jaune.
Thymol	Nulle.	Chair.
Résorcine	Sépia.	Sépia.
Hydroquinone	Nulle.	Nulle.
Pyrocathéchine	Nulle.	Chair.
Pyrogallol	Nulle.	Chair.
Acide salicylique	Nulle.	Sépia.
Isomères du précédent	Nulle.	Nulle.

E.

Réactifs.	Colorations de l'oxyde de bismuth sans eau.	avec eau.
Morphine	Légèrement rose.	Nulle.
Codéine	Légèrement rose.	Nulle.
Phénol	Nulle.	Rose.
Naphtol-α	Nulle.	Nulle.
Naphtol-β	Nulle.	Nulle.
Thymol	Nulle.	Rose.
Résorcine	Nulle.	Orange.
Hydroquinone	Nulle.	Nulle.
Pyrocathéchine	Verdâtre.	Nulle.
Pyrogallol	Verdâtre.	Vert foncé.
Acide salicylique	Vert foncé.	Nulle.
Ses isomères	Nulle.	Nulle.

F.

Les acides phosphorique, phosphoreux, borique, tungstique, la silice, l'alumine, la zircone, l'oxyde jaune d'urane, ne donnent lieu à aucun phénomène visible dans les mêmes conditions.

3. Remarques sur les Tableaux précédents :

a. Au point de vue de la sensibilité :

0^{gr},00025	d'acide titanique	réagit sur	0^{gr},00025	de morphine.
0,0025	» »	»	0,00025	de brucine.
0,0005	d'acide niobique	»	0,0005	»
0,0005	» »	»	0,001	de codéine.
0,0005	d'acide tantalique	»	0,0005	de brucine.

b. Il est nécessaire d'opérer avec des corps parfaitement purs d'acides nitreux ou nitrique, de nitrites ou de nitrates, lesquels produisent eux-mêmes des colorations généralement fort intenses, qui sont rappelées dans le Tableau suivant :

Réactifs.	Colorations dues à l'acide nitrique pur.	étendu.
Morphine	Brune.	Jaune.
Codéine	Brune.	Jaune.
Phénol	Verte.	Jaune.
Naphtol-α	Brune.	Brune.
Naphtol-β	Brune.	Brune.
Thymol	Verte, bleue sur les bords, jaune avec un grand excès d'acide.	Rose cramoisie.
Résorcine	Brune.	Orangée.
Hydroquinone	Brune.	Café brûlé.
Pyrocathéchine	Brune.	Jaune.
Pyrogallol	Incolore.	Orangée.
Acide salicylique	Incolore.	Jaune.
Isomères du précédent	Incolore.	Jaune.
Acide gallique	Brune.	Jaune.

c. La réaction de l'acide stannique sur le phénol est non seulement troublée par l'acide nitrique, mais par l'acide chlorhydrique qui donne une coloration violette, et par l'ammoniaque qui donne une coloration verte.

d. En général, l'eau fait disparaître les colorations. Cependant les liqueurs contenant de la brucine ne deviennent pas incolores, elles prennent la coloration rouge feu due à l'acide sulfurique. Outre les exceptions indiquées aux Tableaux pour les acides stannique et vanadique et pour l'oxyde de bismuth, il faut encore signaler que la coloration violet améthyste produite par l'acide arsénique et la pyrocathéchine devient verte sous l'influence de l'eau et que la liqueur abandonnée à l'évaporation laisse déposer une matière vert indigo soluble dans les acides et dans l'alcool, jaunissant par l'acide nitrique, bleuissant par les alcalis, réduite par l'hydrosulfite et non par l'hydrogène ni l'acide sulfureux et qui fournit par l'hypochlorite une matière rouge insoluble dans l'eau.

4. *Applications analytiques*. — On peut de la compa-

raison des Tableaux précédents tirer un grand nombre de conséqueuces utiles à l'analyse; j'en citerai quelques-unes.

a. Les Tableaux A et B permettent de reconnaître les acides titanique, niobique, tantalique et stannique, isolés, mélangés entre eux et même précipités ensemble : on a constaté que dans un pareil précipité contenant 1 d'un acide et 100 des autres, la réaction de cet acide a lieu. La marche suivante m'a paru la meilleure : 1° calciner le mélange des sels à analyser avec du carbonate d'ammoniaque pour détruire toute trace d'acide nitrique; 2° traiter une partie du mélange, dans les conditions indiquées au n° 2, par la morphine : une coloration cramoisie décèle l'acide titanique; 3° effectuer sur une autre partie du mélange la réaction de la codéinc : une coloration mauve indique l'acide niobique; 4° pratiquer l'essai sur une troisième partie du mélange avec la résorcine, attendre plusieurs heures : une coloration rose dénonce l'acide tantalique; 5° une dernière partie du mélange, donnant par le β-naphtol et l'eau une coloration violet pourpre, révèle l'acide stannique.

b. Cette dernière réaction, d'après les Tableaux B, C, D, E, caractérisera l'étain en présence de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth, et permettra de distinguer l'un de l'autre les deux naphtols.

c. Le Tableau A fournit une méthode simple pour distinguer la morphine et la codéine; il suffira en effet de faire les réactions avec l'acide titanique et l'acide niobique.

d. A l'aide des Tableaux A et B, l'identification de l'acide salicylique et de ses isomères est facile. En effet, l'acide salicylique donne avec l'acide titanique une coloration rouge brique; l'acide méta-oxybenzoïque fait virer l'acide niobique au jaune; l'acide para produit avec l'acide tantalique une matière groseille, et chacune de ces trois réactions n'a pas lieu pour les deux autres acides.

5. Les Tableaux précédents pourraient être utilisés de bien d'autres manières, mais cela m'éloignerait trop de mon sujet. Ce qu'il importe ici d'en retenir, c'est que le titane est facilement caractérisé, même en présence des acides niobique et tantalique qui l'accompagnent souvent.

CHAPITRE II.

DU DOSAGE.

1. La seule méthode pour doser l'acide titanique, indiquée par les auteurs comme suffisamment précise, comporte les opérations suivantes : fondre la matière avec du bisulfate de potasse, reprendre, par l'eau froide, le mélange de sulfates et de titanates ainsi formés, précipiter l'acide titanique par une ébullition prolongée pendant six heures, calciner l'acide et le peser.

Au cours de ce travail sur les composés du titane, j'ai constaté que diverses circonstances font varier considérablement les poids d'acides trouvés dans les analyses d'une même matière, et j'ai été par là conduit à rechercher les conditions les plus favorables à un dosage précis.

2. Avant de commencer une pareille étude (1), il fallait préparer des liqueurs d'un titre connu en acide titanique; il n'était, en effet, pas possible de traiter par le bisulfate, pour chaque essai, un poids d'acide titanique prélevé spécialement; le temps nécessaire à la dissolution de la masse fondue est trop considérable et ne permet pas d'appliquer ce procédé à une série nombreuse d'expériences.

Deux moyens différents m'ont fourni ces liqueurs de titre connu.

A. Une solution sulfurique d'acide titanique servait de point de départ. On y dosait l'acide titanique par évapora-

(1) Lucien Lévy, *Journal de Chimie et de Pharmacie*, juillet 1887. *Comptes rendus*, 1887.

tion et calcination en présence du carbonate d'ammoniaque.

B. Une solution d'acide titanique dans du bisulfate fortement acidulé était évaporée, calcinée légèrement, lavée à l'eau bouillante pour éliminer le sel potassique.

L'exactitude de ces méthodes résulte des expériences suivantes :

α. 50^{cc} d'une liqueur sulfurique sont traités suivant A; on trouve $TiO^2 =$ 0^{gr},086.

50^{cc} de la même liqueur sont en partie neutralisés par la potasse et traités suivant B; on trouve $TiO^2 =$ 0^{gr},086.

β. 0^{gr},1 d'acide titanique est dissous dans le bisulfate, acidulé, repris par l'eau, traité d'après B; on trouve $TiO^2 =$ 0^{gr},101.

Les deux méthodes sont donc suffisantes, mais il faut s'en tenir absolument aux conditions indiquées; par exemple, on ne doit pas employer pour le second procédé de liqueurs trop peu acides, car dans ce cas la fusion de l'acide titanique donne un sulfate double d'acide titanique et de potasse.

3. Des liqueurs préparées comme il vient d'être dit et contenant des quantités connues d'acide titanique m'ont servi de point de départ pour apprécier la valeur de la méthode ordinaire de dosage de cet acide, en présence de quantités plus ou moins grandes d'acide sulfurique et de sulfates.

Les résultats sont exposés dans les Tableaux suivants.

A. Influence de l'acide sulfurique et du sulfate de potasse.

α. Des échantillons de 50^{cc} d'une liqueur contiennent 0^{gr},086 d'acide titanique et 3^{gr},561 d'acide sulfurique; ils sont plus ou moins neutralisés par de la potasse, amenés au volume 100^{cc} et maintenus à ce volume pendant une ébullition de six heures.

		On trouve TiO^2.
	gr	gr
Lorsqu'il reste encore	1,00 d'acide sulfurique libre..	0,082
»	0,50 »	0,085
»	0,00 »	0,100
Lorsqu'on dépasse la saturation d'environ $\frac{1}{3}$........		0,108

β. Des échantillons de 50cc d'une autre liqueur contiennent 0gr,036 d'acide titanique, 5gr,766 d'acide sulfurique libre, un grand excès de sulfate de potasse; ils sont plus ou moins neutralisés par de la potasse, amenés au volume 150cc et maintenus pendant une ébullition de six heures.

Lorsque tout l'acide subsiste, il ne précipite point de TiO^2.

	TiO^2.
Lorsqu'il reste 0gr,843 d'acide libre, on trouve.....	0gr,036
Lorsqu'on sature l'acide libre, on trouve..........	0gr,047

De ces deux séries d'expériences il résulte que, pour avoir la précipitation complète de l'acide titanique en liqueur sulfurique, et en présence du sulfate de potasse, il faut : 1° que la liqueur soit acide; 2° que l'acidité soit d'environ de 0gr,8 d'acide sulfurique pour 150cc ou de 0,5 pour 100 du poids total de la liqueur.

B. Influence de l'acide sulfurique et des autres sulfates alcalins.

D'expériences faites sur des liqueurs analogues, avec des quantités de soude et de d'ammoniaque équivalentes aux quantités de potasse employées plus haut, il résulte : 1° que la soude se comporte comme la potasse; 2° que l'ammoniaque se conduit comme la potasse, tant que l'on n'a pas atteint la saturation de l'acide sulfurique, mais que, mise en excès, elle ne précipite que le poids net d'acide

titanique, car l'excès d'alcali se volatilise pendant l'ébullition prolongée.

En résumé, les oxydes alcalins n'ont pas d'influence en liqueur acide.

C. Influence de l'acide sulfurique en présence de la potasse et de l'oxyde de zinc.

α. Des échantillons de 50cc contiennent 0gr,035 d'acide titanique, 0gr,0365 d'oxyde de zinc (quantités équivalentes) et 1gr,614 d'acide sulfurique; ils sont plus ou moins neutralisés par de la potasse, amenés au volume 100cc et maintenus à ce volume pendant une ébullition de six heures.

				TiO^2.
Lorsque l'acide libre subsiste totalement, on trouve...				gr 0,032
Lorsqu'il reste	gr 0,800	d'acide libre	» ...	0,031
»	0,468	»	»	0,035
»	0,234	»	» . .	0,035
»	0,117	»	» ...	0,036
»	0,025	»	» ...	0,0355

Lorsqu'on a légèrement dépassé la saturation, la quantité précipitée augmente; à mesure que l'excès de potasse croît, le dépôt augmente de poids, jusqu'à un certain maximum (0gr,086), puis il diminue. Cela tient sans doute à la solubilité de l'oxyde de zinc dans la potasse. Ainsi lorsque la neutralisation de l'acide sulfurique libre a lieu pour 35cc,5 d'une potasse titrée

avec	cc 35,6	de cette potasse,	on trouve un précipité de	gr 0,036
»	36	»	»	0,076
»	36,5	»	»	0,0755
»	37	»	»	0,081
»	38	»	»	0,086
»	39	»	»	0,084
»	40	»	»	0,045

β. Des échantillons de 50^{cc} contiennent $0^{gr},036$ d'acide titanique, $0^{gr},0572$ d'oxyde de zinc (quantités voisines des proportions de la formule $TiO^2, 2ZnO$), et $6^{gr},039$ d'acide sulfurique libre ; ils sont plus ou moins neutralisés, amenés et maintenus à 150^{cc} pendant une ébullition de six heures :

	TiO^2.
Lorsqu'il reste $0^{gr},800$ d'acide libre, on trouve........	$0^{gr},0365$
» $0^{gr},160$ » »	$0^{gr},0365$

Lorsqu'on dépasse la saturation, le dépôt augmente jusqu'à un maximum, puis il diminue; c'est ainsi que, lorsque la saturation a lieu avec 117^{cc} d'une potasse titrée,

	TiO^2.
avec 122^{cc} de cette potasse, on trouve......	$0^{gr},1065$
» 150 » »	0,0765
» 200 » »	0,0535

γ. Des échantillons de 50^{cc} contiennent $0^{gr},086$ d'acide titanique, $0^{gr},260$ d'oxyde de zinc (proportions voisines de celles de la formule $TiO^2, 3ZnO$) et $1^{gr},872$ d'acide sulfurique; ils sont plus ou moins neutralisés, amenés et maintenus à 100^{cc} pendant une ébullition de six heures.

	TiO^2.
Lorsqu'il reste $0^{gr},468$ d'acide libre, on trouve	$0^{gr},085$
» $0^{gr},015$ »	$0^{gr},086$

Enfin, lorsqu'on a dépassé la saturation, la quantité déposée augmente jusqu'à un maximum, et diminue ensuite. C'est ainsi que, lorsque la saturation a lieu, avec $55^{cc},35$ d'une potasse titrée,

avec 60^{cc} de cette potasse, on trouve $0^{gr},319$ d'acide titanique
» 100^{cc} » » $0^{gr},305$ »

De ces trois expériences, il résulte que le sulfate de zinc

n'a pas d'influence sur le dosage de l'acide titanique et qu'il suffit d'avoir une liqueur ne contenant pas plus de $0^{gr},5$ pour 100 d'acide libre, tout en restant acide, pour faire un dosage exact.

D. L'ammoniaque substituée à la potasse dans la série précédente donne des résultats analogues; par exemple, on a trouvé, dans la série γ, $0^{gr},086$ d'acide titanique et $0^{gr},083$ lorsque l'ammoniaque est en excès.

E. Influence simultanée du sulfate de potasse et d'autres sulfates métalliques.

Des échantillons de 50^{cc} contiennent $0^{gr},043$ d'acide titanique et $1^{gr},872$ d'acide sulfurique libre; on y a ajouté des solutions de différents sulfates; on a plus ou moins neutralisé par de la potasse, et on a porté le volume à 150^{cc}, volume maintenu pendant une ébullition de six heures.

Avec les sulfates de magnésie, d'alumine et de cuivre,

	TiO^2.
lorsqu'il reste $0^{gr},840$ d'acide libre, on trouve....	0,042
et lorsqu'il en reste $0^{gr},250$, on trouve............	0,043

Donc, en présence de ces sulfates, les résultats sont les mêmes qu'en présence du sulfate de zinc.

F. La même expérience, faite en présence du sesquioxyde de fer, a donné des nombres fortement exagérés (on a trouvé jusqu'à $1^{gr},398$ au lieu de $0^{gr},043$).

4. *Remarques.* — *a.* Lorsqu'on applique la méthode usuelle à un échantillon de 200^{mgr} à 300^{mgr} de matière titanique, avec 1^{gr} ou $1^{gr},5$ de bisulfate, après la fusion il reste environ $0^{gr},500$ d'acide sulfurique libre, et on est obligé pour redissoudre la masse fondue d'employer environ 100^{cc} d'eau. Toutefois, suivant que l'on aura chauffé plus ou moins la masse fondue, qu'on aura par conséquent

volatilisé plus ou moins d'acide sulfurique, suivant que la matière sera plus ou moins riche en bases, il restera plus ou moins d'acide libre dans la masse dissoute et il pourra se présenter des cas défavorables.

On pourrait, il est vrai, régler l'acidité d'après les principes émis plus haut, à l'aide d'un dosage acidimétrique fait sur une partie aliquote de la solution; mais les expériences suivantes prouvent qu'il est préférable de neutraliser complètement la liqueur, puis d'y ajouter la quantité voulue d'acide sulfurique.

α. 50cc d'une liqueur contiennent 0gr,086 d'acide titanique; on a neutralisé, puis ajouté 0gr,936 d'acide sulfurique et complété à 100cc. On a trouvé $TiO^2 =$ 0gr,082, ce qui est le nombre trouvé, en laissant, *a priori*, 1gr d'acide non neutralisé (expériences du paragraphe 3, A, α).

β. La même liqueur, neutralisée par la potasse, est additionnée de 0gr,250 d'acide sulfurique et complétée à 100cc; on trouve $TiO^2 = 0,865$.

γ. La même liqueur, neutralisée par la potasse et l'oxyde de zinc, est additionnée de 0gr,250 d'acide sulfurique et complétée à 100cc; on trouve $TiO^2 = 0,086$.

b. Dans l'application de la méthode usuelle, la grosse difficulté est la solution de la masse fondue; or il résulte des expériences précédentes que la quantité d'acide sulfurique qui existe lors de la solution, dans la liqueur, n'a pas d'influence, à condition qu'il soit en partie neutralisé au moment de la précipitation. On pourra donc accélérer la solution de la masse fondue par une addition d'acide sulfurique suffisante pour transformer le sulfate de potasse en bisulfate.

c. En liqueur tartrique, TiO^2 n'est plus précipité par la chaleur; si on essaye alors de précipiter le métal par l'hy drogène sulfuré, celui-ci entraîne une partie de l'acide titanique.

En liqueur acétique, TiO^2 est partiellement précipité, même à froid; mais à l'ébullition il ne l'est jamais complètement.

5. De tout ce qui précède, il résulte que, pour faire un dosage exact d'acide titanique, en présence d'un alcali ou des oxydes de zinc, de magnésium, d'aluminium ou de cuivre, il suffira de fondre la matière dans le bisulfate de potasse, de redissoudre la masse en acidulant au besoin la liqueur, de neutraliser par la potasse ou l'ammoniaque, d'ajouter à la liqueur $0^{gr},5$ pour 100 de son volume d'acide sulfurique, enfin de faire bouillir six heures, en remplaçant constamment l'eau évaporée.

Jamais il ne faut appliquer cette méthode en présence du sesquioxyde de fer.

CONCLUSIONS.

En résumé, dans ce Travail, j'ai développé les points suivants :

1° J'ai produit *des cristaux très riches en titane,* qui, s'ils ne sont pas des cristaux de titane pur, sont un alliage de titane et de silicium;

2° J'ai formé un *alliage de titane et d'aluminium;*

3° J'ai donné la composition du *peroxyde de titane;*

4° J'ai indiqué la préparation de plusieurs *titanates de zinc;*

5° J'ai énoncé un nouveau mode de formation du *trichlorure de titane;*

6° J'ai étudié un grand nombre de *titanates de phénols* à savoir : ceux de *phénol,* de *crésol,* de *thymol,* de *naphtol,* d'*acides picrique* et *salicylique;* à ces deux derniers j'ai rattaché l'étude de deux combinaisons moléculaires, l'une de *titanate picrique* avec le *chlorure de titane,* l'autre de *titanate salicylique* avec l'*ammoniaque;*

7° Enfin, après avoir obtenu de nouvelles réactions *qualitatives du titane*, j'en ai recherché le meilleur *mode de dosage*.

NOUVELLE MÉTHODE DE DÉTERMINATION DU POINT CRITIQUE. APPLICATION DE CETTE MÉTHODE AU CAS PARTICULIER DE L'EAU ET A LA RECHERCHE DE LA LOI DES TENSIONS DE LA VAPEUR D'EAU SATURÉE ;

PAR MM. L. CAILLETET ET COLARDEAU.

La découverte de l'état critique de la matière a contribué, dans ces dernières années, pour une très large part, au développement de la théorie des gaz. Les constantes physiques qui le caractérisent ont eu la plus grande importance pour la détermination des fonctions mathématiques qui représentent les propriétés thermiques et mécaniques des fluides, et qui établissent des relations entre les deux états gazeux et liquide. C'est pourquoi l'évaluation de ces éléments critiques présente le plus grand intérêt pour les divers corps et a déjà été faite pour la plupart d'entre eux.

Cependant, pour l'eau, ces éléments étaient très mal connus jusqu'en ces derniers temps, à l'inverse des autres constantes physiques qui ont été déterminées pour elle avec le plus grand soin. On rencontre, en effet, avec l'eau, des difficultés particulières dans l'application des méthodes usuelles. Ces méthodes consistent, comme l'on sait, à profiter de ce que la température critique est celle à laquelle s'établit la transition continue de l'état liquide à l'état gazeux. Les différences caractéristiques entre les gaz et les liquides tendent à disparaître à cette température, et la surface terminale du liquide en présence de sa vapeur saturée s'efface.

Pour voir cette disparition graduelle du ménisque, il faut naturellement enfermer le liquide dans un récipient transparent. Or, aux températures pour lesquelles le phénomène se produit avec l'eau, le verre est fortement attaqué; il se dévitrifie et devient opaque comme de la porcelaine. De plus, la destruction de la couche superficielle du verre amène une perturbation profonde dans l'équilibre moléculaire de toute la masse. Alors, sous l'action de la pression, le verre fait explosion.

C'est précisément pour cette raison que Cagniard-Latour, à qui l'on doit les premières expériences sur le point critique de l'eau, n'a réussi qu'avec difficulté à voir disparaître la surface terminale de ce liquide. Il a cherché à retarder la dévitrification du verre par l'addition de carbonate de soude, mais cette substance altère la pureté du liquide. D'ailleurs, la disposition même de l'expérience ne lui a permis aucune mesure précise de la température et de la pression.

Nous avons repris nous-mêmes ces essais avec des tubes de verre, mais nous avons rencontré les mêmes accidents. En général, l'explosion de ces tubes a mis fin à l'expérience, et ceux qui ont résisté sont devenus tellement opaques qu'il a été bientôt impossible de voir ce qui se passait à leur intérieur.

Les résultats d'expériences faites précédemment par nous sur l'état critique de la matière ([1]) nous ont suggéré une méthode qui n'a pas les inconvénients qu'on vient de signaler, car elle permet d'opérer sans voir le liquide et, par suite, de l'enfermer dans un tube de métal très résistant.

Principe de la méthode. — Imaginons un tube de capacité déterminée, incomplètement rempli du liquide à étudier, et relié à un manomètre. Portons ce tube à diverses

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. XVIII, octobre 1889.

températures t_1, t_2, t_3..., et mesurons les pressions correspondantes p_1, p_2, p_3... au manomètre, puis traçons la courbe des résultats (*fig.* 2). Admettons que le tube contienne assez de liquide pour que celui-ci ne soit pas entièrement vaporisé avant le point critique. La courbe OABM que nous venons de tracer est la courbe des tensions de la vapeur saturée jusqu'à la température critique, que nous supposerons correspondre à l'abscisse du point M. Au delà, en ME, c'est la courbe des tensions de la matière fluide qui a remplacé, à partir du point critique, le mélange de liquide et de vapeur que l'on avait avant.

Recommençons la même expérience avec le même tube, mais avec une quantité de liquide plus grande, insuffisante toutefois pour le remplir complètement par sa dilatation. Jusqu'à la température critique, on va avoir encore une vapeur saturée dont la tension fournira une courbe se superposant exactement à la précédente. Mais, à partir de là, la matière renfermée dans le tube n'est plus dans les mêmes conditions que tout à l'heure, sa masse est plus grande et elle occupe le même volume; elle a une tension plus forte et la branche de courbe MD, à partir de M, ne se superpose plus à celle obtenue précédemment.

En résumé, avec des poids variables d'eau enfermés dans le tube, on a une série de courbes qui coïncident jusqu'en un certain point, et l'abscisse de ce point, d'après ce qui précède, représente la température critique. Au delà, chaque courbe prend une direction particulière qui dépend de la quantité d'eau employée.

Quant à l'ordonnée du même point, elle donne la valeur de la pression critique.

On voit que cette méthode a l'avantage de fournir en même temps la courbe des tensions de la vapeur du liquide et qu'elle n'exige pas que ce liquide soit visible pour l'opérateur.

Description des appareils. — Le tube T dans lequel

l'eau était enfermée, lors de nos expériences, est en acier(¹). Il a environ 15mm de diamètre intérieur et une épaisseur de 5mm suffisante pour résister à ces hautes pressions. La longueur de ce tube est de 20cm environ. C'est cette partie de l'appareil qui est chauffée directement dans le bain VV'. La partie inférieure de ce tube est reliée par un conduit capillaire d'acier flexible ABC à un autre tube T' également en acier et du même diamètre que T. Enfin ce tube T' communique lui-même à un manomètre à hydrogène comprimé M et à une pompe P permettant de refouler de l'eau en T' (²).

La pression de la vapeur dans le tube T est transmise au manomètre par l'intermédiaire de cette eau et d'une colonne de mercure qui occupe tout l'espace DABCE. Un fil de platine isolé S traverse la paroi de T'. Il est relié à une sonnerie électrique H qui entre en jeu quand le mercure de T' vient à le toucher. Ce dispositif permet, comme on va le voir, de maintenir rigoureusement constante la capacité DF réservée, dans le tube laboratoire, au liquide et à sa vapeur. En effet, à mesure que la température

(¹) Nous nous attendions à être obligés de doubler intérieurement de platine le tube d'acier, à cause de la décomposition de l'eau par le fer à ces températures; mais nous n'avons jamais constaté de dégagement d'hydrogène aux températures les plus élevées réalisées au cours des expériences; sans doute il se forme sur la paroi interne du tube une mince couche protectrice d'oxyde magnétique.

(²) La construction du tube T a demandé des précautions particulières. Il était nécessaire que le canal intérieur fût parfaitement lisse. On a alésé au tour ce canal dont le fond a été travaillé en forme de calotte sphérique. L'autre extrémité du tube a été fermée à l'aide d'un bouchon d'acier, creusé aussi en forme hémisphérique et soudé à la forge. Ce bouchon est perforé et taraudé dans toute sa longueur. C'est dans cette partie taraudée qu'est vissée l'extrémité du tube d'acier flexible ABC. Pour éviter les fuites qui se seraient forcément produites dans les conditions de pression et de température où se faisaient les expériences, on a complété la liaison des deux tubes au moyen d'une soudure au phosphure de cuivre, inattaquable au mercure et que nous avions, les premiers, déjà employée dans plusieurs occasions.

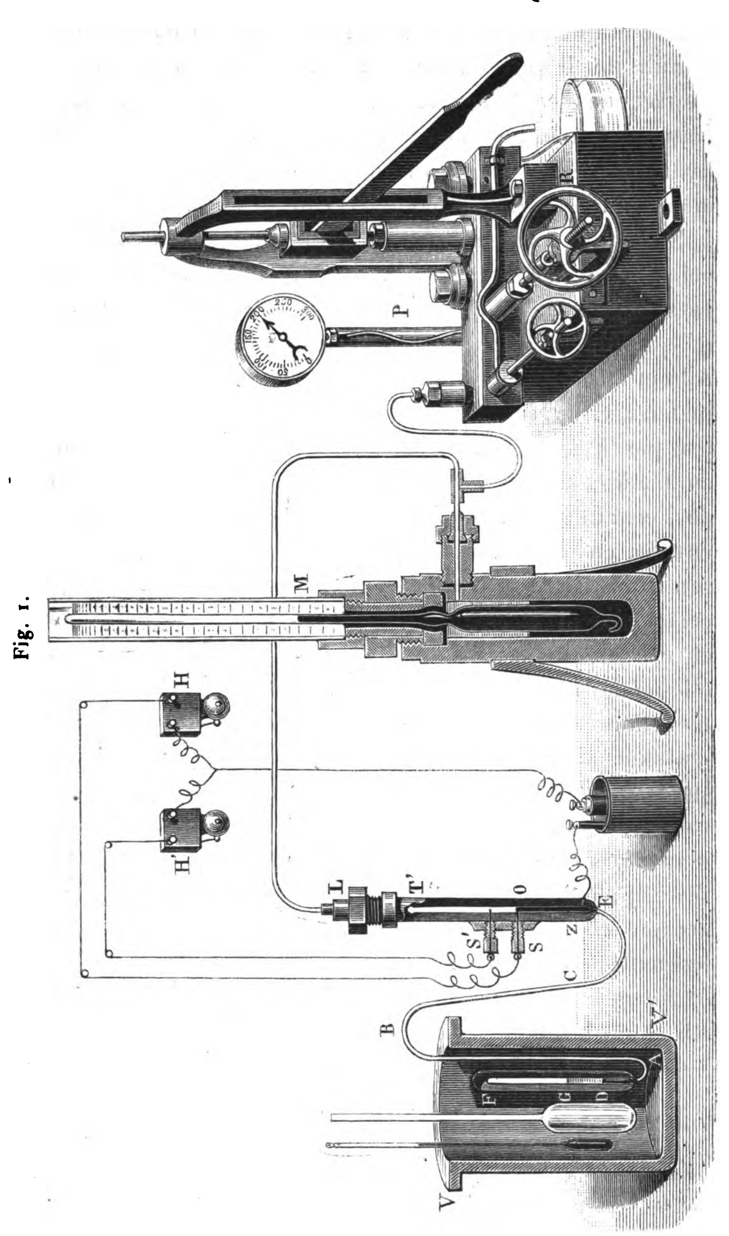


Fig. 1.

s'élève et que la pression s'accroît, le mercure tend à être refoulé de T vers T'. Dès que le fil de platine S, par son contact avec ce mercure, fait fonctionner la sonnerie, on manœuvre très lentement le piston à vis R de la pompe hydraulique, de façon à ramener le mercure toujours au même niveau indiqué par l'arrêt de la sonnerie.

En réalité, au lieu d'un seul contact électrique S, il y en a deux sur T'. Le second S', situé à quelques centimètres au-dessus de S, est en relation avec une seconde sonnerie H' qui fonctionne dans les circonstances suivantes [1]. Admettons que, par suite d'une manœuvre trop lente du piston à vis R, le refoulement de l'eau de P vers T' ne suffise pas à arrêter le mouvement ascendant du mercure en T', à cause de l'augmentation de pression provenant de l'échauffement continu de T, cette seconde sonnerie entrera en jeu au moment où le mercure touchera S' à son tour. Or, la position de S' est calculée de façon que ceci arrive précisément au moment où la totalité du mercure contenu en T va être expulsée et où l'eau va être elle-même rejetée à l'extérieur. Cette seconde sonnerie n'est donc qu'une sonnerie d'alarme avertissant les opérateurs du moment où il y a danger qu'une partie de l'eau sur laquelle porte l'expérience soit chassée du tube laboratoire. Dans toute expérience où cette sonnerie d'alarme n'aura pas fonctionné, on sera certain que le poids d'eau sur lequel on a opéré est resté invariable. Nous n'avons accepté comme bonnes que la série d'expériences dans lesquelles cette condition a été réalisée.

Remplissage des appareils. — L'espace GF restant libre au-dessus de l'eau en T doit être occupé, pendant

---

[1] L'isolement des fils de platine S, S' est assuré, même sous les plus hautes pressions, grâce au dispositif suivant : chacun de ces fils occupe l'axe d'un tronc de cône en fibre, dont la large base est tournée vers l'intérieur du tube T'. Ce tronc de cône, chassé vers l'extérieur par la pression, donne une fermeture absolument hermétique.

l'expérience, par la vapeur seule. Il faut donc en éliminer toute trace d'air qui apporterait une perturbation dans les tensions observées. Quand le tube T est froid, cette vapeur est condensée et la provision d'eau enfermée dans ce tube en touche le sommet. Le mercure de T′ est déprimé, au-dessous de S, d'une quantité précisément égale à GF, à cause de l'égalité des diamètres de T et T′.

Pour obtenir le remplissage dans ces conditions, on opère comme il suit. Tout l'appareil étant vide et le bouchon L de T′ ouvert, on remplit d'eau T′, puis on le relie à une machine pneumatique et l'on y fait le vide. L'air de T se dilate et sort en bulles à travers l'eau de T′. On laisse ensuite rentrer l'air; la pression atmosphérique refoule dans T l'eau qui remplissait T′. Comme il est toujours à craindre qu'il reste une bulle d'air en T, on recommence le vide en faisant bouillir l'eau pour chasser cette bulle.

Ceci fait, on verse dans T′ le mercure qui, pendant l'expérience, doit occuper l'espace DABCO. Ce mercure se trouve en entier dans T′ et ne peut pénétrer dans T qui, à ce moment, est encore rempli d'eau.

Il s'agit alors d'expulser de T l'excès d'eau qui s'y trouve et de n'y laisser que la quantité jugée nécessaire pour l'expérience. Pour cela, on achève de remplir T′ avec de l'eau, puis on bouche son ouverture avec un simple bouchon de liège muni d'un petit tube de verre recourbé au-dessous duquel on place une éprouvette graduée. On chauffe alors T avec précaution; la dilatation, puis la vaporisation chassent hors de T une partie de l'eau qui s'y trouve contenue. Cette eau traverse le mercure de T′ et vient s'écouler dans l'éprouvette graduée. Quand on en a expulsé la quantité voulue, on plonge T dans l'eau froide pour condenser la vapeur. La pression atmosphérique refoule alors le tout dans T, et le mercure, dans T′, se trouve déprimé jusqu'en un certain point Z.

Remarquons, de suite, que l'on a une vérification très facile de la quantité d'eau laissée en T, en mesurant la distance OZ du niveau de mercure dans T', au contact électrique S. Cet espace n'est autre, en effet, que celui qui sera réservé tout à l'heure à la vapeur dans T et qui est représenté par GF dans la figure. En retranchant ce volume OZ de l'espace total DF qui est connu par le jaugeage de l'appareil, on a la quantité d'eau restée dans le tube. OZ se mesure, avec la plus grande facilité, à l'aide d'une tige métallique graduée reliée à une sonnerie électrique et qu'on introduit dans T'. Cette tige, isolée latéralement et dénudée seulement à son extrémité libre, met en jeu la sonnerie dès que cette extrémité touche Z. Il suffit de mesurer, à ce moment, la portion de la tige plongée dans T' pour avoir la position de Z ([1]).

L'appareil est alors prêt à fonctionner. On rattache le tube T' à la pompe et l'on établit dans l'appareil une pression de quelques atmosphères pour éviter tout accident au moment où l'eau commencera à se vaporiser dans le tube laboratoire. Enfin on plonge ce tube dans le bain VV'.

Le liquide que nous avons employé en premier lieu, pour former ce bain était le mercure. Dès nos premières expériences, nous avons constaté que le point d'ébullition de ce liquide est inférieur à la température critique de l'eau. Nous avons eu alors recours à un bain formé d'un mélange à parties égales de nitrate de soude et de nitrate de potasse. Ce mélange, notablement plus fusible que chacun de ses éléments, est liquide à partir de 220° et permet de dépasser facilement la température de 400° ([2]).

([1]) C'est en répétant cette mesure, une fois les expériences terminées, que nous avons pu constamment nous assurer, par l'invariabilité de la position de Z, que l'eau, au contact du fer à cette haute température, ne s'était pas décomposée, et qu'aucune quantité appréciable d'hydrogène ne restait dans le tube T.

([2]) Ce bain nous a donné d'excellents résultats. Il est très limpide,

Ce bain était chauffé par plusieurs couronnes de gaz, dans une bouteille à mercure dont on avait enlevé la partie supérieure. Pour faire une observation, on réglait le gaz de façon à obtenir une température stationnaire et l'on agitait énergiquement pour uniformiser cette température. Amenant alors, par une manœuvre convenable du piston à vis R de la pompe, le contact du mercure en S, on lisait simultanément la pression sur le manomètre et la température aux divers thermomètres. Nous avons employé successivement un thermomètre à air et deux thermomètres à mercure, construits de façon à pouvoir mesurer des températures supérieures à 400°.

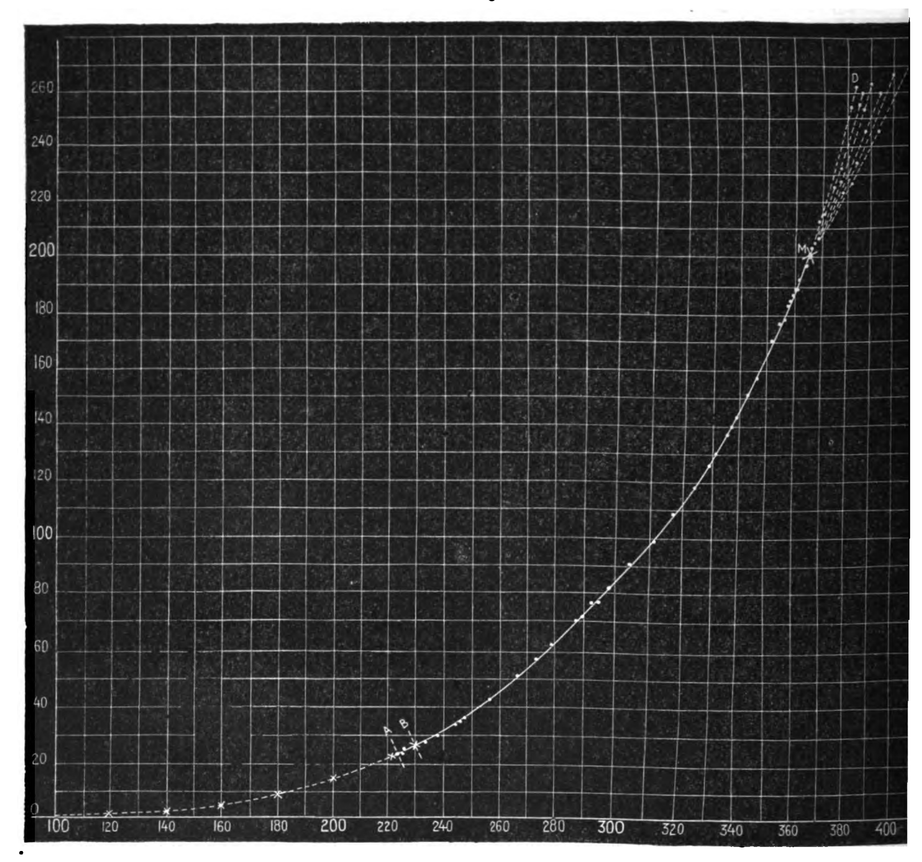
Résultats. — Les résultats obtenus sont consignés dans la courbe et le Tableau numérique ci-après :

Températures centigrades.	Tensions de la vapeur saturée, en atmosphères.	Températures centigrades.	Tensions de la vapeur saturée, en atmosphères.
225°	25,1	300°	86,2
230	27,5	305	92,2
235	30,0	310	99,0
240	32,8	315	106,1
245	35,5	320	113,7
250	39,2	325	121,6
255	42,9	330	130,0
260	46,8	335	138,8
265	50,8	340	147,7
270	55,0	345	157,5
275	59,4	350	167,5
280	64,3	355	178,2
285	69,2	360	188,9
290	74,5	365	200,5
295	80,0		

aussi fluide que l'eau, et ne dégage aucune bulle de gaz. L'uniformité de température s'y établit facilement, et nous ne pouvons qu'en recommander l'emploi aux physiciens qui auraient à opérer dans des conditions analogues.

La température à laquelle commencent nos expériences est de 224° environ. Celle à laquelle Regnault s'était ar-

Fig. 2.



OB, courbe de Regnault construite jusqu'à 230°.
OM, courbes des tensions de la vapeur d'eau saturée de 223° au point critique.
M, point critique.
DME, faisceau de courbes divergentes au delà du point critique.

rêté dans la détermination des tensions maxima de la vapeur d'eau est de 230°. On voit que notre courbe se rac-

corde exactement à celle de Regnault et que l'intervalle AB, de 224° à 230°, est un arc commun à ces deux courbes.

Les points qui ont servi au tracé de cette figure sont au nombre de soixante environ. Ils ont été obtenus au moyen de six séries d'expériences réalisées avec autant de poids d'eau différents dans le tube laboratoire. Les six courbes obtenues séparément dans chaque série coïncident jusqu'au point qui correspond sensiblement à l'abscisse 365°. A partir de là, les six courbes divergent nettement, et chacune d'elles prend une direction particulière.

Nous devons en conclure que la température critique de l'eau, déterminée par l'abscisse du point de divergence, est de 365°.

Sur la figure, l'ordonnée qui correspond au même point et qui détermine la pression critique donne pour celle-ci la valeur de $200^{atm},5$.

On peut se demander ce qui arriverait si la quantité de liquide sur laquelle on opère venait à remplir totalement le tube par sa dilatation, ou à être complètement vaporisée avant d'avoir atteint le point critique. On se rend compte facilement que, dans le premier cas, à partir de l'instant où le tube sera entièrement rempli, la pression s'élèvera avec une très grande rapidité. On aura une courbe qui se détachera de celle des tensions de la vapeur saturée avant le point correspondant à la température critique et qui s'élèvera plus rapidement qu'elle. Dans le second cas, où la quantité de liquide serait insuffisante, la courbe passerait au-dessous de celle des tensions de la vapeur saturée.

Si l'on définit le point critique comme étant celui où les courbes bien connues d'Andrews présentent un point d'inflexion où la tangente est parallèle à l'axe des volumes, il est facile de se rendre compte qu'à chaque poids de matière

employée correspond, à la pression critique, un volume critique bien déterminé. Par suite, dans nos expériences, où le même volume contient successivement des quantités différentes de matière, c'est l'un ou l'autre des cas qui viennent d'être examinés qui se présente toujours ([1]). C'est pourquoi, dans le faisceau des courbes divergentes de la figure, on en trouve qui passent au-dessus du prolongement de la courbe des tensions de la vapeur saturée, tandis que les autres restent au-dessous.

On conçoit donc que, si l'on faisait varier dans de trop larges limites la quantité de liquide en expérience, les courbes cesseraient de se séparer sensiblement d'un point unique : leurs points de divergence se trouveraient répartis, sur la courbe, suivant un arc d'une certaine longueur, dont l'extrémité supérieure serait le point critique, et qui donnerait une figure ayant l'aspect d'une barbe de plume.

L'expérience doit donc être conduite de façon que les quantités d'eau employées varient entre des limites assez restreintes.

Nous avonsconstaté, dans la construction de nos courbes, tout ce qui vient d'être expliqué. Il était utile de ne conserver, pour la clarté de la figure, que les courbes dont les points de divergence étaient suffisamment rapprochés pour correspondre sensiblement à un point unique sur le dessin. Ce sont alors les coordonnées de ce point qui nous ont fourni les éléments critiques.

Pour nous assurer de l'exactitude de notre méthode, nous avons cherché à la vérifier sur un corps dont le

---

([1]) A moins que, par l'effet du hasard, le volume critique du poids de matière employée ne soit précisément égal au volume du tube laboratoire. On aurait alors une courbe qui serait le prolongement exact de la courbe des tensions de la vapeur saturée.

point critique fût déjà connu. En examinant les Mémoires de Cagniard-Latour, nous avons précisément trouvé deux expériences faites par lui sur l'éther, avec des rapports différents entre la capacité du tube et le poids de liquide employé. Dans ces expériences, en même temps que les températures, les pressions avaient été mesurées, au moins d'une façon approximative, en atmosphères, à l'aide d'un manomètre à air comprimé. Ces conditions, réalisées sans aucune idée préconçue, se trouvent être précisément celles de nos expériences. Nous avons donc pu construire, *avec les seules données de Cagniard-Latour*, deux courbes. Nous avons constaté que, parallèles entre elles jusqu'à la température d'environ 190°, elles divergent ensuite l'une de l'autre de la manière la plus nette. L'ordonnée du point de divergence correspond à la pression de 38 atmosphères. On sait que les valeurs de la température et de la pression critiques admises aujourd'hui pour l'éther sont sensiblement égales à celles ainsi déterminées par les expériences de Cagniard-Latour.

La courbe expérimentale des tensions de la vapeur saturée ainsi obtenue, il était important de la comparer aux données théoriques actuellement connues. On sait que divers physiciens, et en particulier Clausius ([1]), ont établi des relations mathématiques entre la loi des vapeurs saturées et les lois de compressibilité sous les deux états liquide et gazeux.

D'après la théorie de Clausius, la tension P d'une vapeur saturée serait rattachée à la température absolue T, par la relation que l'on obtiendrait en éliminant σ et s

---

([1]) *Annalen der Chemie und Physik*, nouvelle série, t. XIV, p. 279; 1881. Traduction française, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, p. 433; 1883.

entre les trois équations suivantes :

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{s-\alpha} - \frac{1}{\theta(s+\beta)^2},$$

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{\sigma-\alpha} - \frac{1}{\theta(\sigma+\beta)^2},$$

$$\frac{P}{RT}(s-\sigma) = \log\frac{s-\alpha}{\sigma-\alpha} - \frac{1}{\theta}\left(\frac{1}{s+\beta} - \frac{1}{\sigma+\beta}\right).$$

α, β, R sont trois constantes dépendant de la nature de la substance étudiée. Θ est une fonction à laquelle Clausius a été conduit à donner la forme

$$\frac{1}{\theta} = \frac{a}{T^n} - b,$$

a, b, n étant trois constantes qui dépendent aussi de la nature du corps étudié.

L'élimination de s et σ entre les trois équations précédentes est impossible. Mais, par des changements de variables et des artifices convenables, Clausius a néanmoins rendu possible le calcul numérique des valeurs de P correspondant à chaque valeur de T. Des Tables numériques, dressées par lui, facilitent beaucoup ce calcul et permettent même de le faire sans connaître les deux constantes α, β, à la condition de connaître la température et la pression critiques du corps étudié. Dans ces conditions, il ne reste que les trois constantes a, b, n à déterminer. Les expériences que l'on vient de décrire ont donné, pour l'eau, les valeurs

$$a = 4033{,}869, \qquad b = 0{,}8320, \qquad n = 1{,}1918.$$

La comparaison entre les valeurs de P calculées par ces formules et celles fournies par l'expérience a donné une concordance très satisfaisante. Sur la *fig.* 2 il serait impossible, avec l'échelle adoptée, de tracer séparément la courbe théorique auprès de la courbe expérimentale,

car toutes deux seraient comprises dans l'épaisseur du trait du dessin.

M. Bertrand (1) a été conduit, par d'autres considérations théoriques, à représenter les tensions de la vapeur d'eau saturée par une formule de la forme

$$P = G \frac{T^a}{(T + 127)^b}.$$

Les expériences faites sur l'eau ont donné les valeurs suivantes des trois constantes

$$a = 57{,}074, \quad b = 59{,}572, \quad \log G = 14{,}00527.$$

Cette formule donne, pour la comparaison entre le calcul et l'expérience, une approximation qui ne diffère pas beaucoup de celle obtenue avec la fonction de Clausius.

Le Tableau suivant contient les résultats de ces comparaisons pour des températures espacées de 25° en 25° à partir de 100° jusqu'au point critique.

Températures centigrades.	Tensions de la vapeur saturée		
	observées.	calculées. Clausius.	calculées. M. Bertrand.
o	atm	atm	atm
100	1,0	1,0	1,0
125	2,2	2,3	2,2
150	4,7	4,7	4,5
175	8,8	8,6	8,4
200	15,3	15,1	14,8
225	25,1	25,2	24,6
250	39,2	39,5	38,9
275	59,4	59,3	59,1
300	86,2	86,2	86,2
325	121,6	121,6	122,0
350	167,5	167,3	167,8
365	200,5	200,5	200,5

(1) J. Bertrand, *Thermodynamique*, Chap. IX. Paris, 1887.

M. Ch. Antoine (de Brest), dont on connaît les intéressants travaux théoriques sur la tension des vapeurs, a cherché à appliquer à nos expériences les résultats de ses calculs. La formule suivante, qu'il a proposée, donne également une concordance satisfaisante :

$$t = \frac{1638 - 0{,}0005\,P^2}{5{,}0402 - \log P} - 225,$$

t étant la température centigrade et P la tension de la vapeur saturée, en atmosphères.

Dans les expériences qui viennent d'être décrites et qui ont été faites au laboratoire de l'École Normale supérieure, le manomètre à hydrogène comprimé n'a servi que d'intermédiaire. Cet appareil a été directement étalonné sur le manomètre à air libre établi à la tour Eiffel.

Bien que ces expériences aient été terminées en 1890, nous avons cru devoir attendre, pour les publier, qu'une vérification directe et précise de la graduation de ce manomètre à air libre ait pu être faite.

SUR L'ANALYSE DE LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR LE CIEL;

PAR M. A. CROVA.

Dans un précédent Mémoire [1], j'ai exposé la méthode d'observation dont j'ai fait usage pour analyser la lumière diffusée par le ciel, et les résultats des premières observations.

Dans ce second travail, je donne les résultats des observations qui ont été continuées à Montpellier et leur comparaison avec les observations antérieures.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XX, p. 480.

La théorie de lord Rayleigh, sur la coloration bleue du ciel (¹) conduit aux formules suivantes : Si, pour deux vibrations différentes, on compare entre elles les particules auxquelles est due la diffraction atmosphérique, il faut tenir compte, dans les deux cas, de celles dont le diamètre est la même fraction des longueurs d'ondes correspondantes, les plus grosses n'intervenant sensiblement que pour diffuser la lumière rouge et les plus petites pour la lumière violette; soit N le nombre de particules renfermées dans l'unité de volume d'air, et admettons que ce nombre soit *le même pour toutes les dimensions* qui diffractent plus spécialement les lumières de diverses longueurs d'onde; l'amplitude de la vibration produite par chacun d'eux est, d'après la théorie de Stokes (²), proportionnelle à $\frac{a}{p\lambda^4}$, a étant l'amplitude de la vibration incidente sur la particule qui diffracte, et p un facteur indépendant de la longueur d'onde; l'intensité sera donc $N\frac{a^2}{p^2\lambda^4}$ et, pour l'ensemble des vibrations qui composent cette lumière incidente, $\sum\frac{u^2}{\lambda^4}$.

L'intensité M de la lumière simple de longueur d'onde λ, transmise après son passage à travers une épaisseur z du milieu trouble est $M = Le^{-\frac{mz}{\lambda^4}}$, L étant l'intensité de cette lumière avant diffraction.

Enfin, si l'on considère que les particules diffractent non seulement la lumière primitive non altérée par diffraction, mais aussi celle qui, après diffraction, a une in-

---

(¹) J.-W. Strutt (Lord Rayleigh), *Phil. Mag.*, 4ᵉ série, t. XLI, p. 107; 1871 et Mascart, *Traité d'Optique*, t. I, p. 339.

(²) Stokes, *Théorie dynamique de la diffraction* (*Cambr. Transactions*, t. IV, p. 1).

tensité M donnée par la formule précédente, on arrive à la formule suivante qui donne l'éclat E d'une lumière de longueur d'onde λ :

$$E = L\frac{K}{\lambda^4}e^{\frac{mz}{\lambda^4}}.$$

J'ai essayé de calculer mes observations par la première ou par la troisième formule, et j'ai trouvé des discordances si considérables que j'ai dû renoncer à leur emploi; la coloration bleue observée s'est trouvée généralement supérieure à celle que donne la première, et à plus forte raison la dernière, qui correspond à un bleu atténué.

Ces discordances s'expliquent facilement : en effet, les formules précédentes sont basées sur l'hypothèse que le nombre N de corpuscules contenus dans l'unité de volume est sensiblement le même pour toutes les dimensions de ceux-ci; la loi $\frac{1}{\lambda^4}$ n'est applicable qu'à cette hypothèse; or il est probable qu'il n'en est pas ainsi dans la grande majorité des cas.

Si l'on assimile les corpuscules à des globules sphériques de densité uniforme et de rayons r différents, tombant dans un milieu résistant, et si l'on suppose les corpuscules de toutes dimensions, d'abord uniformément répartis dans une même masse d'air, puis librement abandonnés à la gravité et soumis à la résistance de l'air supposée proportionnelle au carré de la vitesse, ils acquerront, au bout d'un temps très court, des vitesses uniformes de chute représentées par la formule

$$v = \sqrt{\frac{gDr}{\gamma\rho}},$$

dans laquelle D est la densité des globules, ρ celle du milieu résistant, γ étant un facteur dépendant de la nature du fluide.

On aurait donc dans l'air

$$V = A\sqrt{r} \qquad \text{ou} \qquad \frac{V}{\sqrt{r}} = \text{const.}$$

Si les particules de toutes dimensions sont également distribuées dans l'air à l'origine, le repos va permettre à chacune d'elles de prendre une vitesse de chute uniforme différente pour chaque dimension, et l'on peut supposer que le nombre contenu dans l'unité de volume en ce moment varie en raison inverse de cette vitesse uniforme; on aurait donc $N = \frac{B}{\sqrt{r}}$.

Donnons à r les valeurs extrêmes 1 et 2 qui correspondent sensiblement aux dimensions relatives des particules qui diffractent le violet et le rouge extrêmes; pour les premières, N serait égal à B et à $\frac{B}{\sqrt{2}}$ pour les dernières; il faudrait donc remplacer N par $\frac{N}{\sqrt{r}}$ ou $\frac{N'}{\sqrt{\lambda}}$, et la formule deviendrait

$$E = \frac{N'}{\sqrt{\lambda}} \frac{D}{\lambda^4} \qquad \text{ou} \qquad E = \frac{K}{\lambda^{4,5}},$$

si l'on ne tient pas compte de l'altération du bleu par la diffraction de la lumière déjà transmise.

En réalité, on pourra faire bien des hypothèses sur le mode de répartition des particules; le terme $\frac{N'}{\sqrt{\lambda}}$ serait remplacé par $N'f(\lambda)$ et, la fonction de λ dépendant d'une certaine puissance de la vitesse et, par suite, des dimensions des particules, il sera plus simple et plus précis de modifier arbitrairement l'exposant de λ de manière à faire concorder, avec les résultats de l'observation, la formule $E = \frac{B}{S} = \frac{K}{\lambda^n}$, dans laquelle B représente l'intensité de la

lumière diffusée par le ciel et S l'intensité de la lumière solaire incidente. Rendons ce rapport arbitrairement égal à 100 pour la longueur d'onde 565. Nous aurons

$$100 = \frac{K}{565^n},$$

d'où

$$\frac{B}{S} = 100\left(\frac{565}{\lambda}\right)^n,$$

n étant à déterminer au moyen des observations.

Le coefficient angulaire $\frac{dy}{dx}$ de la tangente est

$$100\, n\, \frac{565^n}{\lambda^{n+1}},$$

et, pour le point de croisement des courbes, pour lequel $\frac{B}{S} = 100$ et $\lambda = 565$,

$$2 g \alpha = -\frac{100}{565} n;$$

n serait donc proportionnel au coefficient angulaire au point d'intersection des courbes qui correspondent à des valeurs différentes de n, et par suite à l'inclinaison de la courbe au point constant $\frac{B}{S} = 100$ pour $\lambda = 565$. Ce facteur peut donc servir à déterminer le rapport des intensités des radiations de réfrangibilité supérieure à celle de la longueur d'onde 565 à celles des longueurs d'onde inférieures, quand les circonstances atmosphériques sont telles que l'on peut représenter l'intensité de la lumière diffractée par l'équation

$$\frac{B}{S} = 100\left(\frac{565}{\lambda}\right)^n,$$

n étant un facteur numérique d'autant plus grand que le bleu du ciel est plus intense et pouvant descendre au-dessous de 4 lorsque le ciel est d'un bleu pâle; il serait égal à zéro pour un ciel absolument blanc, pour lequel les dimensions des particules seraient telles qu'elles diffuseraient uniformément la lumière solaire, sans que la diffraction sélective des diverses longueurs d'onde pût avoir aucune influence; l'observation démontre qu'il n'en est jamais ainsi et que, même par les temps couverts, n est un nombre généralement supérieur à l'unité.

Il est certain que la valeur de n varie avec l'altitude, en croissant avec elle, et que, dans les couches inférieures ou dans la vase atmosphérique, elle atteint sa plus faible valeur; l'observation faite à la surface du sol nous donne un résultat complexe qui dépend à la fois du mode de distribution des particules et de l'épaisseur atmosphérique traversée; le phénomène est le plus simple possible au zénith; c'est pour cette raison que nous avons entrepris cette étude sur des observations faites seulement dans cette direction.

L'observation, faite à des hauteurs différentes, montre que la lumière bleue du ciel est de plus en plus lavée de blanc à mesure que l'on s'approche de l'horizon. La loi de ce décroissement de saturation de la couleur bleue pourrait se déduire de la formule qui donne les épaisseurs atmosphériques en fonction de la hauteur du point considéré du ciel; mais, en réalité, le problème est encore plus complexe; il a été abordé par M. Wild (1), mais il demande d'autres recherches.

La lumière zénithale peut aussi dépendre de la distance

(1) *Photometrische Bestimmung des diffusen Himmellichtes* (*Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XXI, p. 312-350, et t. XXIII, p. 290 à 304).



zénithale du Soleil; nous avons, pour de premières études, négligé cette influence par suite des considérations suivantes :

Quand le ciel est très pur, il est peu lumineux ainsi que l'horizon, et la lumière diffusée dans le voisinage du Soleil est très faible, comme l'on peut s'en assurer en examinant cette région après avoir masqué le Soleil par un petit écran éloigné; c'est surtout dans ces conditions que la formule que nous avons adoptée est applicable; dans les circonstances les plus défavorables, le 21 juin à midi, le Soleil est encore, à Montpellier, à 24° du zénith, et son influence dans ces conditions est négligeable par un ciel très pur.

Lorsque le ciel est plus ou moins voilé, le Soleil est entouré d'une région assez étendue où la diffusion blanche exerce son action; mais, dans ce cas, la formule que nous avons adoptée, n'est applicable dans aucun cas, même lorsque le Soleil est très éloigné du zénith; en effet, on trouve pour les divers λ des valeurs de n d'autant plus grandes que λ est plus petit.

Dans le premier cas, qui est le seul que j'aie étudié, puisque l'ordonnée correspondant à une longueur d'onde $= 565$ est rendue constante et égale à 100, les variations de n doivent produire une inclinaison variable de la tangente à la courbe en ce point; si nous prenons comme terme de comparaison la courbe d'exposant 4 pour les valeurs de n supérieures à ce nombre, la courbe coupera la précédente au point 100, la partie correspondant aux faibles λ étant au-dessus et celle des forts λ au-dessous. L'inverse aura lieu si n est inférieur à L.

Par de belles journées sèches et par des ciels très sereins, il en est généralement ainsi, et l'on voit la courbe, très relevée le matin, s'incliner graduellement en s'abaissant dans les forts λ, atteindre un minimum d'inclinaison à l'heure où la température est la plus élevée, puis se

relever jusqu'au coucher du Soleil, sans atteindre les inclinaisons de la matinée.

Mais, par des temps humides, quand l'atmosphère chargée de vapeur d'eau exerce sur la lumière qui la traverse une forte absorption sélective, les choses se passent autrement. La coloration rougeâtre que donne à la lumière transmise l'absorption exercée par la vapeur d'eau est un phénomène complètement distinct de celui qui donne naissance à la coloration bleue du ciel et dont l'action se superpose à la sienne ; il en résulte que les rayons solaires qui n'ont traversé que les couches supérieures de l'atmosphère laissent diffracter surtout la lumière bleue, mais que la lumière diffusée par les particules plus grandes des couches atmosphériques voisines de l'horizon, riches en vapeur d'eau, émettent une lumière rougeâtre ou simplement jaunâtre si l'atmosphère n'est pas très humide ; cette lumière, diffusée à son tour dans la direction du point du ciel considéré, se superpose à la diffusion bleue qu'elle altère en lui donnant, par les temps très humides, des teintes d'un bleu pâle et quelquefois pourpré que l'on observe souvent en été.

On conçoit que, dans ces circonstances, les courbes observées ne puissent être représentées par l'une des formules précédentes. Si on les divise en plusieurs parties et que l'on cherche à calculer séparément l'équation de chacune d'elles, on voit que, pour les faibles λ, n atteint des valeurs élevées, le plus souvent supérieures à 4, qui vont en diminuant jusqu'à se rapprocher de 2 dans les forts λ.

La courbe obtenue ne coupe pas, comme les autres, la courbe pour laquelle $n = 4$ au point 100; mais elle paraît lui être tangente en ce point, et se trouve entièrement au-dessus d'elle ; c'est surtout par les temps humides, et quand l'illumination générale de l'atmosphère est intense,

que l'on obtient des courbes ayant ce caractère ; dans ce cas, aucune formule simple ne se prête à leur calcul ; cependant, si l'on veut donner une idée approximative de leur forme, on pourra le faire en mettant à la place de n deux exposants, l'un généralement supérieur à 4 pour les radiations les plus réfrangibles, de 565 au violet, l'autre inférieure à 4 pour les plus réfrangibles, de 565 au rouge ; ces deux exposants seront la moyenne des valeurs de n dans les deux régions.

Il est à remarquer que, indépendamment de la lumière rouge qui résulte de l'absorption sélective de la vapeur d'eau et qui donne naissance aux principales raies telluriques étudiées par M. Janssen, la lumière blanche uniformément diffusée par des particules disséminées dans l'atmosphère et de dimensions supérieures à celles des longueurs d'ondes du spectre solaire suffit à expliquer la déformation des courbes dont nous venons de parler ; cette lumière blanche rapportée à une ordonnée égale à 100 pour $\lambda = 565$ donnerait, comme nous l'avons fait voir dans notre premier Mémoire sur ce sujet ([1]), une courbe $\frac{B}{C}$, dont la tangente au point 100 a une inclinaison bien plus faible que dans celles du bleu du ciel ; le violet y est inférieur et le rouge plus intense ; la courbe $\frac{B}{C}$ se réduirait alors à une parallèle aux λ passant par le point 100 ; l'addition de cette lumière à celle qui résulte de la diffraction et qui obéit sensiblement à la loi de l'inverse de la $n^{\text{ième}}$ puissance de la longueur d'onde suffit à altérer cette loi ; cette altération est bien plus grande si, comme dans la majorité des cas, la loi est celle de l'inverse d'une puissance de la longueur d'onde supérieure à la quatrième.

([1]) *Sur l'analyse de la lumière diffusée par le ciel* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XX, p. 480 ; 1890).



Un phénomène d'un ordre inverse se produit journellement le soir, et surtout le matin, lorsque, avant le lever ou après le coucher du Soleil, ses rayons n'illuminent que les régions de notre atmosphère situées à une grande altitude, sur la verticale passant par le lieu de l'observation. Dans ces régions élevées, l'absence à peu près complète de particules grossières, et la prédominance de corpuscules dont les dimensions sont comparables à celles des longueurs d'onde de l'extrémité la plus réfrangible du spectre donnent une prédominance extraordinaire aux radiations bleues et violettes émises suivant la verticale. Il est vrai que la lumière incidente, par suite de l'énorme absorption qu'elle a subie en traversant l'atmosphère tangentiellement au globe terrestre est extrêmement riche en radiations rouges et jaunes; mais celles-ci passent librement, sans se diffracter ni se diffuser, à cause des dimensions infiniment petites des corpuscules flottant encore dans ces régions; elles se reconstituent en les contournant sans se diffracter, conformément au principe de Babinet, et nous ne recevons dans cette direction qu'une lumière faible, il est vrai, mais presque exclusivement composée de radiations bleues et violettes; c'est à cette cause qu'est due la coloration d'un bleu sombre violacé que présente l'atmosphère au zénith après le coucher et surtout avant le lever du Soleil, alors que, pendant la nuit, l'atmosphère a été rendue plus limpide par le dépôt de ces corpuscules, surtout si la nuit a été calme. J'ai essayé de déterminer les courbes du bleu du ciel dans ces conditions; les observations sont très pénibles à cause de la faible intensité de la lumière émise; mais, quand elles ont été possibles, j'ai été frappé de l'ascension extrêmement rapide de la courbe dans les régions de la plus grande réfrangibilité, et qui lui donnent l'apparence d'une ligne presque verticale; il est inutile de dire que les observations ne donnent aucun résultat vers l'extrémité rouge

du spectre, où la lumière paraît faire presque totalement défaut. Cette circonstance et l'absence de lumière solaire diffusée dans le voisinage du sol rendent compte de la teinte bleue des objets avant le lever et après le coucher du Soleil. Il est certain que ces phénomènes seraient beaucoup plus accentués à de grandes altitudes, par exemple sur le sommet des hautes montagnes; il nous a frappé pendant notre ascension au sommet du pic du Midi, et pendant notre séjour d'un mois et demi au sommet du mont Ventoux.

Lord Rayleigh a calculé les inverses des quatrièmes puissances de λ, et les a comparées avec les observations photométriques qu'il a faites sur l'intensité des lumières de diverses longueurs d'ondes, du bleu du ciel en Angleterre; il a aussi obtenu les deux Tableaux suivants :

Inverses des quatrièmes puissances de λ^4.

Raies du spectre.	A.	B.	C.	D.	E.	*b*.	F.	G.	H.
$\frac{1}{\lambda^4}$	1,000	1,514	1,821	2,801	4,371	4,728	6,036	9,778	13,589

Comparaison spectroscopique de la couleur d'un beau ciel au voisinage du zénith avec la lumière du Soleil diffusée à travers une feuille de papier blanc, l'éclat du ciel et du Soleil étant rendu le même dans le voisinage de la raie C :

Raies.	C.	D.	*b*.	F.
λ...............	656,2.	589,2.	517,3.	486,2.
Observation	1	1,64	2,84	3,60
Calcul $\left(\frac{1}{\lambda^4}\right)$........	1	1,54	2,62	3,34

La concordance des deux séries de nombres est assez approchée; cependant, le bleu observé est plus profond

que celui qui résulte du calcul, quoique, dans celui-ci, on n'ait pas tenu compte de l'atténuation du bleu.

M. Hurion ([1]) a étudié au moyen du spectrophotomètre la lumière diffusée par de l'eau dans laquelle on a versé quelques gouttes d'essence de citron. Les résultats s'accordent avec la loi théorique de l'inverse de la quatrième puissance de la longueur d'onde; quand le liquide est abandonné à lui-même, le phénomène se complique.

Il était intéressant de comparer ces deux séries avec mes observations, ainsi qu'avec celles que M. Vogel a obtenues à Potsdam ([1]), et aux nombres déduits de la formule $\frac{1}{\lambda^{4,5}}$. Vogel a comparé au spectrophotomètre la lumière du bleu du ciel B à celle d'une lampe à pétrole P et a déterminé les valeurs $\frac{P}{B}$; mais, comme il a fait les mêmes comparaisons entre la lumière du Soleil S et celle de la même lampe à pétrole, $\frac{S}{P}$, il suffit de diviser les deux nombres obtenus pour un même λ pour obtenir les valeurs correspondantes de $\frac{B}{S}$.

λ......	673.	633.	600.	555.	517.	486.	464.	444.	426.
$\frac{P}{B}$....	267	398	252	100	40	19	9	4	2
$\frac{P}{S}$....	»	232	175	100	52	27	18	11	10
$\frac{B}{S}$....	»	0,582	0,694	1,000	1,300	1,421	2,000	2,750	5,000

J'ai tracé la courbe des valeurs de $\frac{B}{S}$ en fonction de λ

([1]) Premier Volume du *Congrès à Limoges de l'Association française pour l'avancement des Sciences*, p. 164.

([1]) Vogel, *Resultate spectralphotometrischer Untersuchungen* (*Berl. Monatsberichte*, 1880, p. 801, 811, et *Beiblätter*, Bd. V, p. 286).

et j'ai relevé graphiquement les valeurs de $\frac{B}{S}$ correspondant aux valeurs de λ que j'ai adoptées dans mes déterminations; j'ai ainsi obtenu le Tableau suivant :

λ..........	669.	607.	565.	533.	506.	486.	469.
$100\frac{B}{S}$.......	52	66	90	112	136	158	190

Enfin, en faisant $= 100$ l'ordonnée correspondant à $\lambda = 565$, j'ai obtenu le Tableau suivant :

λ.............	669.	607.	565.	533.	506.	486.	469.
$100\frac{B}{S}$.........	57,5	73,4	100	124,4	151,1	175,5	211,1

qui est directement comparable à ceux de mes premières observations; ou bien, en rapportant aux longueurs d'onde définitivement adoptées :

λ..............	635.	600.	565.	530.	510.
$100\frac{B}{S}$..........	63,0	68,0	100	144,4	188,0

J'ai, de même, tracé la courbe des observations de Lord Rayleigh et j'ai obtenu, pour ces dernières longueurs d'onde, les nombres suivants :

λ..............	635.	600.	565.	530.	510.
$\frac{B}{S}$............	1,16	1,52	1,98	2,58	3,00

et faisant $= 100$ l'ordonnée correspondant à $\lambda = 565$,

λ................	635.	600.	565.	530.	510.
$100\frac{B}{S}$............	58,59	78,55	100	130,3	151,5

Enfin, j'ai calculé pour les mêmes longueurs d'onde, les valeurs de $\frac{1}{\lambda^4}$ et de $\frac{1}{\lambda^{4,5}}$ rapportées à une valeur $= 100$ pour la longueur d'onde 565.

Tous ces résultats ont été mis en regard des valeurs de $100\frac{B}{S}$ qui représentent la moyenne des observations faites en janvier 1890, et qui ont donné une très belle courbe :

λ	635.	600.	565.	530.	510.
$100\left(\frac{565}{\lambda}\right)^4$	62,68	78,63	100	128,1	150,6
$100\left(\frac{565}{\lambda}\right)^{4,5}$	49,73	69,73	»	146,7	180,6
$100\frac{B}{S}$ Angleterre	58,59	78,55	»	130,3	151,5
$100\frac{B}{S}$ Potsdam	63,00	76,00	»	126,0	146,0
$100\frac{B}{S}$ Montpellier, janv. 1890.	58,30	76,47	»	141,0	180,8
$100\frac{B}{S}$ Montpellier, moyennes de 1890	»	71,31	»	130,0	»

On voit, à la simple inspection de ce Tableau :

1° Qu'en Angleterre, le bleu du ciel observé par Lord Rayleigh est plus saturé que celui qui a été observé à Potsdam par Vogel, et qu'il s'accorde assez avec la loi $\frac{1}{\lambda^4}$, tout en donnant un bleu un peu plus foncé;

2° Que le bleu du ciel observé à Montpellier pendant le mois de janvier 1890 est plus profond que ceux qui ont été observés en Angleterre et en Allemagne, et qu'il se rapproche davantage de la loi $\frac{1}{\lambda^{4,5}}$.

D'une manière générale, nous ne connaissons pas la loi suivant laquelle varie, avec l'altitude et les circonstances locales, la valeur de N et, par suite, celle de n, et on peut faire sur ce point un grand nombre d'hypothèses; il nous a paru plus simple de calculer la valeur de n de manière à rendre l'accord entre l'observation et la formule aussi complet que possible. Si la formule générale est applicable,

par un ciel absolument blanc, c'est-à-dire qui émettrait une lumière de même composition que la lumière solaire, on aurait, pour un λ quelconque $\frac{B}{S} = 1$ ou 100, si le rapport d'intensité des deux lumières a été fait arbitrairement $= 100$ pour $\lambda = 565$; il en résulterait pour ce cas particulier $n = 0$.

En réalité, nous avons déjà fait observer que la lumière diffusée par un ciel couvert est d'un bleu plus ou moins pâle, mais jamais blanche : donc n sera toujours supérieur à zéro; il pourra, dans certains cas, atteindre des valeurs égales à 4 ou 4,5 et même des valeurs supérieures à ces nombres, si l'on opère à de grandes altitudes et par un ciel bien pur; ce dernier cas est réalisé au niveau de la mer, lorsqu'avant le lever, ou après le coucher du Soleil, on observe au zénith la lumière émise par les couches supérieures de l'atmosphère qui sont seules éclairées, et dont la teinte est, comme nous l'avons déjà dit, d'un bleu très foncé.

Prenons comme exemples deux courbes des observations faites au sommet du mont Ventoux ([1]), l'une par un ciel d'un bleu assez pur, l'autre d'un bleu pâle :

$$\frac{B}{S} = 100\left(\frac{565}{\lambda}\right)^n,$$

$$\log\frac{B}{S} = \log 100 + n(\log 565 - \log\lambda), \qquad n = \frac{\log\frac{B}{S} - 2}{\log 565 - \log\lambda}.$$

Les observations nous donnent les valeurs $\frac{B}{C}$ du rapport de l'intensité de la lumière du ciel à celle de l'étalon Carcel; nous les ramenons à la forme $\frac{B}{S}$ en divisant les rap-

([1]) *Sur l'analyse de la lumière diffusée par le ciel* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XX, août 1890).

ports $\frac{B}{C}$ par les valeurs correspondantes de $\frac{S}{C}$, comme nous l'avons fait précédemment.

Série du Ventoux, 3 août, $10^h 40^m$.

État hygromét. moyen = 0,80; température moyenne = + 3°,8; hauteur barométrique moyenne = 608^{mm},8; vent N modéré; ciel d'un bleu assez pur.

λ.........	635.	600.	565.	530.	510.
$100\frac{B}{C}$......	27	50	100	198	340
$100\frac{S}{C}$......	57	74	100	150	189
$100\frac{B}{S}$......	47,37	67,57	»	132,0	179,9
n........	6,40	6,55	»	4,40	5,65

Valeur moyenne de $n = 5,75$.

Vérification :

$100\frac{B}{S}$ calculé	51,1	70,8	»	144,4	180,2
Différence :	+ 3,74	+ 3,23	»	+ 12,4	+ 0,3

Les observations sont donc représentées approximativement par la formule

$$\frac{B}{S} = 100\left(\frac{565}{\lambda}\right)^{5,75}.$$

Série du Ventoux, 3 août, $10^h 20^m$.

Mêmes circonstances atmosphériques, mais le bleu du ciel était pâle.

λ.........	635.	610.	565.	530.	510.
$100\frac{B}{C}$......	42	61	100	168	246
$100\frac{S}{C}$......	57	74	100	150	189



λ..........	635.	610.	565.	530.	510.
$100\frac{B}{S}$	73,68	82,43	»	112,0	130,2
n........	2,55	3,15	»	1,8	2,7

Valeur moyenne de n..... 2,55.

Vérification :

$100\frac{B}{S}$ calculé	74,25	85,79	»	117,7	129,8
Différence :	+0,57	+3,36	»	+5,7	−0,4

Série du Ventoux, 3 septembre, $9^h 40^m$.

État hygrom. moyen, 0,64; température moyenne, 7°,3; hauteur barom. moyenne, 607^{mm},8; ciel d'un bleu pur.

λ........	635.	600.	565.	530.	510.
$100\frac{B}{C}$	24	49	100	198	392
$100\frac{S}{C}$	57	74	100	150	189
$100\frac{B}{S}$	42.11	66.22	»	132,0	207,4
n.......	7,4	6,85	»	4,4	6,9

Valeur moyenne de n..... 6,44.

Vérification : $\frac{B}{S} = 100\left(\frac{565}{\lambda}\right)^{6,44}$.

$100\frac{B}{S}$ calculé.	47,14	67,91	»	151,0	193,4
Différence ...	+5,03	+1,69	»	+19,0	−14,0

Nous nous bornerons à ces trois exemples, qui montrent bien que, selon que le ciel est d'un bleu pâle ou profond, l'exposant n peut varier de 2,55 à 6,44. On pourrait se servir de ces valeurs de n pour calculer la teinte bleue du ciel et son degré de saturation; on pourrait dresser un

tableau calculé d'après le cercle chromatique de Newton, qui donnerait ces deux valeurs pour $n = 2, 3, 4, 5, 6$, limites entre lesquelles peut varier n, et qui permettrait de se rendre compte immédiatement de la nature de la lumière zénithale. Il serait très important de pouvoir continuer régulièrement ces observations à diverses époques de l'année et diverses heures de la journée.

Ces déterminations ont été continuées à Montpellier, à la station de l'École d'Agriculture, dont la situation à quelque distance au nord-ouest de la ville diminue l'influence perturbatrice que les poussières et les fumées exercent toujours sur les observations faites dans l'intérieur d'une ville.

La disposition expérimentale est exactement celle que j'ai décrite dans un travail précédent ([1]). Les appareils sont fixés à demeure dans un laboratoire en planches situé dans un parc ; la toiture est munie d'une ouverture zénithale que l'on peut ouvrir ou fermer de l'intérieur par la manœuvre d'une tringle. La lampe est entretenue avec soin, et les observations de la lumière zénithale se font comme nous l'avons déjà dit, dans un ordre alterné, et successivement à droite et à gauche du zéro.

Mais, d'un jour à l'autre, les valeurs absolues des rotations peuvent différer considérablement par suite de ce fait que la fente n'est pas tous les jours dirigé exactement vers la même région de la flamme du carcel, et que cette flamme elle-même a une intensité variable d'une heure à l'autre de la journée; on sait, en effet, que l'éclat d'une flamme est variable d'un point à l'autre de sa surface, et que son intensité absolue varie lentement avec le temps qui s'est écoulé depuis l'allumage. Pendant une même série d'observations, la fente est nécessairement dirigée

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XX, p. 487.

sur le même point de la flamme, puisque leur position relative reste invariable, et l'intensité photométrique de la lampe ne varie pas assez pour influer sur l'exactitude des déterminations. Nous nous en sommes assurés en commençant une série en procédant d'une extrémité à l'autre du spectre, et la continuant dans l'ordre inverse jusqu'au retour au point de départ; nous avons obtenu ainsi des nombres concordants, excepté pour les deux extrémités du spectre où les observations sont incertaines à cause de l'extrême faiblesse de l'intensité d'une des sources de lumière dans ces régions; c'est même pour cette raison que nous les avons supprimées dans nos observations ultérieures. Afin de rendre les rotations plus comparables entre elles, nous avons rendu la rotation correspondante à $\lambda = 565$ rigoureusement constante dans toutes les séries d'observations, en opérant de la manière suivante :

L'axe du spectrophotomètre est horizontal et centré sur la flamme du carcel, tandis que le prisme biréflecteur reçoit la lumière du ciel suivant une direction verticale; immédiatement au-dessus de ce prisme, j'ai disposé une fente de largeur variable au moyen d'une vis et, le micromètre étant amené sur la division 10 correspondant à $\lambda = 565$, je fixe l'alidade du nicol à 10°, et j'établis l'égalité des intensités de la lumière du ciel et de celle de la lampe dans cette région en actionnant la vis de la fente antérieure au prisme réflecteur; je déplace alors l'alidade jusqu'à ce qu'elle vienne buter contre deux arrêts fixés avec des vis de pression sur la graduation du micromètre, l'un à 15°,5, qui correspond à $\lambda = 530$; l'autre, à 5°,75, qui correspond à $\lambda = 600$. Les rotations qui, dans les deux cas, produisent l'égalité d'intensité photométrique des deux sources de lumière donnent les intensités relatives cherchées, l'intensité pour $\lambda = 565$ correspondant toujours à une rotation de 10°. Les observations se font ainsi très rapidement et dans des conditions de comparabi-

lité qui rendent les erreurs relatives sensiblement identiques dans toutes les séries ; les calculs des intensités sont aussi rendus plus simples et plus rapides.

Ce mode d'observation a été adopté à partir du 24 février. Plus tard, les observations ont été faites en donnant à la rotation constante pour $\lambda = 565$ la valeur fixe de 15° qui permet d'obtenir des angles plus grands, et des erreurs relatives moindres.

Il ne faut pas cependant croire qu'en augmentant la valeur de l'angle initial, on augmente aussi la sensibilité; quand l'angle de rotation est très faible, une variation d'un demi ou d'un quart de degré suffit à rendre inégales à première vue les intensités des deux plages lumineuses à comparer. Si l'on augmente l'angle initial, comme je l'ai fait à diverses reprises, en lui donnant des valeurs qui ont atteint 40°, les deux autres angles augmentent aussi; mais alors on peut faire varier la rotation de plusieurs degrés sans que l'intensité relative des deux plages soit sensiblement altérée, ce qui rend illusoire l'accroissement de sensibilité. De plus, ce qui est autrement important, pour atteindre d'aussi grandes valeurs de la rotation initiale, il faut ouvrir la fente du spectroscope, ce qui diminue la pureté du spectre à un point tel que les deux plages à comparer n'ont plus la même teinte; on enlève ainsi toute précision aux déterminations faites dans ces conditions.

Pour ces diverses raisons, j'ai adopté définitivement 15° pour la valeur de l'angle initial de rotation, pour $\lambda = 565$ et 530 et 600 comme longueurs d'onde extrêmes des lumières à comparer. Ces trois observations suffisent pour déterminer la teinte de la lumière bleue; les observations faites au début sur 7 longueurs d'onde variant de 669 à 469 ont permis de se rendre compte de la marche générale des courbes et de la précision sur laquelle on pouvait compter dans les diverses régions du spectre.

Voici les résultats de diverses séries d'observations faites

à Montpellier; elles ne sont pas absolument comparables, car, bien qu'elles aient été faites toutes avec le même dispositif expérimental et dans les mêmes conditions, les heures des observations n'ont pu être les mêmes, autant par suite de l'impossibilité de pouvoir compter à heure fixe sur un ciel bien pur au zénith, que par suite de circonstances indépendantes de la bonne volonté des observateurs, et qui ne leur permettaient pas d'observer à des heures déterminées.

Elles ont été faites à l'École d'Agriculture de Montpellier par MM. Mazade et Sprecher répétiteurs, à qui nous présentons ici nos remerciements pour leur concours dévoué; on trouvera dans mon premier Mémoire sur ce sujet (1) toutes les indications relatives au mode d'observations.

Afin de pouvoir comparer les compositions moyennes de la lumière diffusée à diverses heures de la journée, j'ai réuni les observations faites dans le voisinage de 9^h, 1^h et 5^h, et j'ai indiqué par un chiffre entre parenthèses les observations qui ont été rapportées à ces heures.

Novembre 1888.

Angles de rotation.

λ..........		669.	607.	565.	523.	506.	486.
Dates.		Angles de rotation					
	h m	°	°	°	°	°	°
20.	2.10	17,0	»	25	»	45	»
».	2.30	15,0	»	22	»	44	»
21.	3.00	15,5	»	23,5	»	31,5	»
».	3.25	10,5	»	14,5	»	27,0	»
».	3.35	9,5	11,5	14,5	17,5	22,5	29,5

(1) *Sur l'analyse de la lumière diffusée par le ciel* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XX, p. 480).

Intensités relatives.

λ.........		669.	607.	565.	523.	506.	486.	
	h m	o	o	o	o	o	o	
20.	2.10	60,2	»	100	»	279,9	»	(1)
».	2.30	47,7	»	100	»	348,8	»	(1)
21.	3.00	44,9	»	100	»	172,0	»	(1)
».	3,25	52,9	»	100	»	268,0	»	(1)
».	3,35	43,5	63,4	100	144,2	233,7	386,1	(1)

Intensités relatives rapportées aux longueurs d'onde :

λ............		635.	600.	565.	530.	510.
	h m					
20........	2.10	65	78	100	168	250
»........	2.20	54	70	100	196	305
21........	3.00	59	74	100	132	163
»........	3.25	60	78	100	160	238
»........	3.35	49	66	100	152	215
Moyennes.....		57,4	73,2	100,0	161,6	234,2

Décembre 1888.

λ...........		669.	607.	565.	523.	506	486.
		Angles de rotation.					
	h m	o	o	o	o	o	o
10.	1.40	15	20	23	28	34	44
».	2.15	14,5	18	24,5	28,5	35	46

Intensités relatives.

10.	1.40	43,9	76,6	100	144,3	204,8	316,1
».	2.15	35,6	55,5	100	132,4	191,3	300,9

Intensités relatives rapportées aux longueurs d'onde :

λ.......		635.	600.	565.	530.	510.
10......	1.40	60	76	100	150	196 (1)
»......	2.15	46	64	100	140	182 (1)
Moyenne....		53,00	70,0	100,0	145,0	189,0

Observations du mois de décembre 1889.

Divisions du micromètre.		0°.	5°.	10°.	15°.	20°.	25°.
λ...........		669.	607.	565.	533.	506.	486.
		Angles de rotation en degrés et dixièmes de degrés.					
Dates.	h m	°	°	°	°	°	°
6...	2.45	10,5	14,5	20,5	32,5	49,5	68,5
7...	10.20	26,0	45,0	55,0	73,5	84,5	»
7...	11.45	»	11,5	21,0	35,5	50,0	78,5
9...	10.40	12,0	20,5	28,5	43,0	50,5	89,0
12...	10.45	4,0	6,0	9,0	15,0	19,0	25,0
13....	10.40	5,0	6,0	9,0	11,5	17,5	25,0
17....	10.45	8,0	15,0	20,0	30,0	36,0	50,0
18....	4.30	2,2	3,2	5,5	7,0	10,5	15,0

Valeurs de $\frac{L}{C} = 100 \frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\alpha_1}$ (α_1 = *rotation pour* λ = 565).

6....	2.45	27,1	51,1	100,0	235,4	471,5	705,9
7....	10.20	28,6	74,5	»	137,0	147,7	»
7....	11.45	»	30,9	»	262,6	456,9	747,7
9....	10.40	19,0	53,9	»	204,3	261,5	439,2
12....	10.45	19,9	44,6	»	273,7	433,1	729,9
13....	10.40	31,0	44,6	»	162,4	369,5	729,9
17....	10.45	16,5	57,2	»	213,7	295,3	501,7
18....	4.30	19,0	41,0	»	246,1	523,3	881,9
Moyennes...		23,0	52,4	100,0	199,8	371,1	676,6

La courbe de ces observations a donné pour

λ..........	600.	565.	530.
$\frac{4}{c}$........	56,0	100,0	198,0

Cette courbe est un peu irrégulière.

Observations du mois de janvier 1890.

Divisions du micromètre.		0°.	5°.	10°.	15°.	20°.	25°.	30°.
λ.............		669.	607.	565.	533.	506.	486.	469.
		Angles de rotation.						
Dates.	h m	°	°	°	°	°	°	°
8....	11. 5	4,5	7,5	14,5	18,0	30,0	43,0	51,0
11....	11. 0	5,0	10,0	15,0	21,0	29,0	45,0	65,0
15....	10.40	8,0	10,5	15,0	21,0	28,0	43,0	52,0
18....	2. 0	7,0	9,5	13,0	20,0	27,5	35,0	60,1
20....	10.50	5,0	6,0	10,5	13,0	21,0	37,0	43,0
25....	10.05	3,0	5,0	8,0	12,0	16,0	27,0	37,0
27....	10.15	3,5	5,0	8,0	11,0	16,0	24,0	34,0
29....	7.10	4,0	6,0	9,0	12,0	17,0	26,0	36,0
29....	7.57	5,0	8,0	11,0	15,0	18,5	27,0	35,0
29....	9. 7	5,5	7,5	11,5	15,0	20,0	29,0	41,5

Intensités $\frac{L}{C}$ *calculées par la formule*

$$\frac{4}{C} = 100 \frac{\sin^2 \alpha}{\sin^2 \alpha_1} \ (\alpha_1 = \text{rotation pour } \lambda = 565).$$

8....	11. 5	9,8	27,1	100,0	152,3	398,8	741,9	963,4
11....	11. 0	11,3	71,4	»	191,7	359,0	746,4	1260,0
15....	10.40	29,0	49,7	»	191,7	329,0	694,4	1469,6
18....	2. 0	29,3	53,9	»	231,2	421,5	650,3	1482,0
20....	10.40	22,9	32,9	»	152,4	386,7	1091,0	1400,0
25....	10.50	14,1	39,2	»	223,2	392,2	1064,0	1870,0
27....	10.15	19,2	39,2	»	187,9	392,2	854,1	1614,0
29....	7.10	19,9	44,7	»	176,6	349,3	785,3	1380,0
29....	7.57	20,8	53,3	»	184,4	348,9	567,4	909,9
29....	9. 7	24,6	46,7	»	183,8	404,4	645,6	1206,0
Moy. générales.		20,1	45,8	100,0	187,5	378,2	784,0	1355,4

J'ai dressé la courbe de ces observations ; elle est d'une régularité remarquable.

J'ai relevé les valeurs de $\frac{B}{C}$ correspondant à

λ.	635	600	565	530	510
$100 \frac{B}{C}$	28	52	100	204	340

Les valeurs correspondantes de $\frac{B}{S}$, c'est-à-dire les rapports de l'intensité de la lumière diffusée par le ciel à celle de la lumière solaire, s'obtiendront en divisant les valeurs de $\frac{B}{C}$ par celles de $\frac{S}{C}$ (intensités relatives de la lumière solaire et de celle du carcel). Or nous avons

$100\frac{S}{C}$	57	74	100	150	189

Divisant, on obtient :

$100\frac{B}{S}$	49,1	70,2	100	136,0	180,0

Les valeurs correspondantes de n sont :

n..........	6,1	5,9	»	4,8	6,2

dont la moyenne est 5,6.

On voit que la coloration bleue du ciel au mois de janvier 1890 a une intensité remarquable, supérieure à celle de tous les autres mois, supérieure même à la plupart de celles qui ont été obtenues au sommet du mont Ventoux aux mois d'août et de septembre.

Observations du mois de février 1890.

Divisions du micromètre.		0°.	5°.	10°.	15°.	20°.	25°.	30°.
λ..........		669.	607.	565.	523.	506.	486.	469.
Dates.		Angles de rotations en degrés et dixièmes de degrés.						
	h m							
7	11.0	6,0	9,0	10,5	15,0	19,0	27,0	39,0
10	10.20	5,5	7,0	10,0	15,0	19,0	30,0	42,0
11	10,45	5,5	6,0	8,5	15,0	18,0	21,0	30,0

Valeurs de $\frac{L}{C} = 100\,\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\alpha_1}$ (α_1 = *rotation pour* λ = 565.

7	11.0	32,90	73,69	100,0	201,7	319,2	781,3	1190,0
10	10.20	30,78	49,25	»	222,1	351,5	658,6	1485,6
11	10.45	33,40	50,01	»	306,6	437,1	587,8	1144,0
Moy....		32,36	57,65	100,0	243,4	369,3	675,9	1276,0

La courbe de cette série est très régulière ; repérons-y les ordonnées pour

λ	600.	565.	530.
$\frac{L}{C}$	62,0	100,0	202,0

Les observations suivantes ont été faites dans ces trois longueurs d'onde :

λ		600.	565.	530.
	h m			
24	1.30	54,52	100,0	245,9
25	9.30	42,50	»	120,7
25	1.30	49,25	»	120,7
28	9.5	36,23	»	143,4
Moyennes		49,62	100,0	157,5

Enfin, prenons la moyenne des deux séries, chacune y entrant pour son nombre respectif d'observations ; nous obtenons :

Moyenne générale	52,0	100,0	176,5

Observations du mois de mars 1890.

Micromètre.		5°,75	10°,0	15°,5	5°,75	10°,0	15°,5	
λ		600.	565.	530.	600.	565.	530.	
Dates.		Angles de rotation.			Valeur de $\frac{L}{C}$.			
	h m	°	°	°				
1	9.5	8,0	10,0	14,75	64,24	100,0	215,5	(9)
1	1.10	7,0	10,0	13,5	49,25	»	180,7	(1)
1	5,0	7,25	10,0	14,5	52,82	»	207,9	(5)
10	9,0	8,0	10,0	14,25	64,24	»	200,9	(9)
11	1.30	6,6	10,0	13,3	43,81	»	180,7	(1)
13	1.40	7,5	10,0	13,5	56,50	»	180,7	(1)
17	9.0	7,0	10,0	14,0	49,25	»	194,1	(9)
20	9.5	7,0	10,0	»	49,25	»	»	(9)
26	5.0	7,0	10,0	13,5	49,25	»	180,7	(5)
27	9.0	7,5	10,0	14,7	56,5	»	215,5	(9)
27	12.45	7,5	10,0	13,7	56,5	»	187,1	(1)
27	5.40	7,0	10,0	14,5	49,25	»	207,9	(5)
28	9.0	6,7	10,0	14,0	43,81	»	194,1	(9)
28	5.40	7,0	10,0	14,0	49,25	»	194,1	(5)
Moyennes.		»	»	»	52,42	100,0	196,3	

Moyennes des observations faites dans le voisinage de

	9h.	1h.	5h.
λ = 600......	54,54	51,22	50,11
λ = 530......	204,0	180,7	197,6

Observations du mois d'avril 1890.

Micromètre.		5°,75.	10°,0.	15°,5.	5°,75.	10°,0	15°.75.	
λ..........		600.	565.	530.	600.	565.	530.	
Dates.		Angles de rotation.			Valeur de $\frac{L}{C}$.			
	h m							
21	9.0	7,0	10,0	13,75	49,25	100	187,4	

Observations du mois de mai 1890.

14	9.45	7,25	10,0	13,5	52,82	100	180,7	(9)
16	8,40	7,25	10,0	14,25	52,82	»	200,9	(9)
21	9.20	7,0	10,0	13,75	49,25	»	187,3	(9)
30	9.0	7,25	10,0	13,75	52,82	»	187,3	(9)
30	12.30	7,25	10,0	13,0	52,82	»	167,8	(1)
	Moyennes...............				52,10	100	184,8	

Moyennes des observations faites dans le voisinage de

	9h.	1h.	5h.
λ = 600......	51,67	52,82	»
λ = 530......	189,0	167,8	»

Observations du mois de juin 1890.

Micromètre.		5°,75.	10°,0.	15°,5.	5°,75.	10°,00.	15°,75.	
λ..........		600.	565.	530.	600.	565.	530.	
Dates.		Angles de rotation.			Valeur de $\frac{L}{C}$.			
	h m	o	o	o				
2	7.0	7,25	10,0	14,0	52,82	100	194,1	(7)
2	8.50	7,5	10,0	13,75	56,5	»	187,3	(9)
2	1.15	6,5	10,0	13,0	42,4	»	167,8	(1)
2	6.0	6,75	10,0	13,75	45,82	»	187,3	(6)
16	1.0	6,5	10,0	13,75	42,4	»	187,3	(1)
20	12.30	7,0	10,0	14,0	49,25	»	194,1	(1)
23	12.30	7,0	10,0	14,0	49,25	»	194,1	(1)
24	10.50	6,7	10,0	13,25	45,14	»	174,22	(9)
25	12.30	7,3	10,0	14,8	53,54	»	221,4	(1)
27	10.40	7,5	10,0	»	56,5	»	»	.
	Moyennes générales......				47,36	100,0	189,7	(9)

Moyennes des observations faites dans le voisinage de

	7h.	9h.	1h.	6h.
λ = 600......	52,82	52,71	43,27	45,82
λ = 530......	194,1	180,76	192,9	187,3

Observations du mois de juillet 1890.

Micromètre.		5°,75.	10°,0.	15°,5.	5°,75.	10°,0.	15°,0.	
λ		600.	565.	530.	600.	565.	530.	
Dates.		Angles de rotation.			Valeur de $\frac{L}{C}$.			
	h m	°	°	°				
9	11.10	7,0	10,0	13,75	49,25	100	187,3	(1)
15	1.15	7,0	10,0	12,75	49,25	»	166,1	(1)
16	10.45	6,75	10,0	13,0	45,82	»	167,8	(9)
19	11.0	7,0	10,0	13,25	49,25	»	174,2	(1)
22	12.45	6,75	10,0	12,75	42,50	»	161,5	(1)
23	9.0	7,5	10,0	14,5	56,50	»	207,9	(9)
23	12.10	7,0	10,0	13,5	49,25	»	180,7	(1)
24	12.50	6,5	10,0	12,5	42,50	»	155,4	(1)
25	12.0	6,75	10,0	13,5	45,82	»	180.7	(1)
		Moyennes générales......			47,79	100	175,6	

Moyennes des observations faites dans le voisinage de

	9h.	1h.
λ = 600	51,16	46,83
λ = 530	187,3	172,3

Observations du mois d'août 1890.

13	12.45	7,5	10,0	12,5	56,50	100	155,4	(1)
30	12.15	6,5	10,0	14,3	42,50	»	200,9	(1)
		Moyennes générales......			49,55	100	178,15	

Observations du mois de septembre 1890.

Micromètre.		5°,75.	10°,0.	15°,5.	5°,75.	10°,0.	15°,5.	
λ		600.	565.	530.	600.	565.	530.	
		Angles de rotation.			Valeur de $\frac{L}{C}$.			
Dates.	h m	°	°	°				
5	12.45	5,5	10,0	15,0	32,29	100	236,8	(1)
14	12.30	6,0	10,0	14,0	36,23	»	194,1	(1)
	Moyennes générales......				34,76	100	215,4	

Observations du mois d'octobre 1890.

11	2.20	6,75	10,0	12,75	45,82	100	161,5	(1)
14	11.30	7,75	10,0	13,25	60,31	»	174,2	(1)
20	10.45	7,00	10,0	13,75	49,25	»	187,3	(9)
21	10.45	6,75	10,0	13,75	45,82	»	187,3	(9)
21	4.55	7,00	10,0	13,50	49,25	»	180,7	(6)
	Moyennes générales......				50,29	»	178,2	

Moyennes des observations faites dans le voisinage de

	9h.	1h.	6h.
λ = 600	47,52	53,06	49,25
λ = 530	187,3	167,8	180,7

Observations du mois de novembre 1890.

Micromètre.		12°,5.	15°,0.	22°,5.	12°,5.	15°,0.	22°,5.	
λ............		600.	565.	530.	600.	565.	530.	
		Angles de rotation.			Valeur de $\frac{L}{C}$			
Dates.	h m	°	°	°				
17....	2.0	10,50	15,0	20,0	49,2	100	175,6	(1)
20....	1.10	10,25	15,0	18,75	47,3	»	154,5	(1)
21....	10,10	9,50	15,0	19,50	40,7	»	167,3	(9)
25....	10,40	9,50	15,0	22,00	40,7	»	209,5	(9)
	Moyennes générales........				44,47	100	176,95	

Moyenne des observations faites dans le voisinage de

	9h.	1h.	6h.
λ = 600...........	40.70	48.25	»
λ = 530...........	188,4	165,5	»

Observations du mois de décembre 1890.

Dates.	h m	Angles de rotation. o	o	o	Valeur de $\frac{L}{C}$.			
11....	11.0	11,50	15,0	21,50	60,0	100	201,7	(1)
14....	11.0	11,00	15,0	21,50	54,3	100	201,7	(1)
22....	11.0	12,25	15,0	23,00	67,1	100	227,7	(1)
Moyennes générales........					60,5	100	210,4	

Année 1890.

Résumé général des valeurs de $\frac{B}{C}$ classées en trois groupes.

1° Observations faites du lever du soleil à 11h, rapportées à 9h.
2° » » » de 11h à 3h » à 1h.
3° » » de 3h au coucher du soleil » à 5h.

	λ = 600			λ = 530		
	9h	1h	5h	9h	1h	5h
Décembre 1889. ..	»	57,50	»	»	205,0	»
Février »	36,36	51,88	»	132,0	183,3	»
Mars »	54,54	51,22	50,11	204,0	180,7	197,6
Avril »	49,25	»	»	187,4	»	»
Mai »	51,67	52,82	»	189,0	167,8	»
Juin »	52,71	43,37	45,82	180,7	192,9	187,3
Juillet »	51,16	46,83	»	187,3	172,3	»
Août »	»	45,07	»	»	166,5	»
Septembre. »	»	34,76	»	»	215,4	»
Octobre »	47,52	53,06	49,25	187,3	167,8	180,7
Novemb. »	40,70	48,25	»	188,4	165,5	»
Janvier 1890.......	51,0	57,00	»	201,0	200,0	»
Moyenne......	48,65	49,24	48,39	184,1	183,4	188,5

On voit que le maximum de $\frac{B}{C}$ pour $\lambda = 600$ et le minimum de cette valeur pour $\lambda = 530$ se produisent environ vers 1^h, comme nous l'avons déjà trouvé dans notre premier Mémoire.

Intensités relatives $\frac{B}{C}$.

Longueurs d'onde.	600.	565.	530.	
$100\frac{B}{C}$	73,2	100	161,6	Novembre 1888
»	70,0	»	145,0	Décembre »
»	57,5	»	205,0	Décembre 1889
»	52,0	»	204,0	Janvier 1890
»	52,0	»	176,5	Février »
»	52,42	»	196,3	Mars »
»	49,25	»	187,4	Avril »
»	52,10	»	184,8	Mai »
»	47,36	»	189,7	Juin »
»	47,79	»	175,6	Juillet »
»	45,07	»	166,5	Août »
»	34,76	»	215,4	Septembre 1890
»	50,30	»	178,2	Octobre »
»	43,20	»	177,3	Novembre »
»	60,50	»	210,4	Décembre »

Afin de comparer les valeurs précédentes à celles que nous avons déduites des lois $\frac{1}{\lambda^4}$, $\frac{1}{\lambda^{4,5}}$ des observations de Lord Rayleigh, de Vogel et de celles du Ventoux, calculons les valeurs correspondantes de $\frac{B}{S}$ et, par suite, celle de l'exposant n.

Pour cela, il suffira de diviser les valeurs de $\frac{B}{C}$ par les valeurs correspondantes de $\frac{S}{C}$, soit par 74 pour $\lambda = 600$, et par 150 pour $\lambda = 530$, et de calculer les valeurs de n.

Nous avons ainsi obtenu le Tableau suivant pour l'année 1890 :

Valeurs de 100 $\frac{B}{S}$ *pour les longueurs d'onde :*

λ......	600.	565.	530.
Décembre 1889.....	76,32	100	131,3
Janvier 1890........	70.27	»	135,3
Février »	70,27	»	117,7
Mars »	70,84	»	130,9
Avril »	66,55	»	124,9
Mai »	70,61	»	123,2
Juin »	64,00	»	126,5
Juillet »	64,45	»	117,3
Août »	60,91	»	111,0
Septembre 1890....	46,97	»	143,6
Octobre »	67,97	»	118,6
Novembre »	59,23	»	118,2
Hiver..............	72,28		128,1
Printemps.........	69,33		126,3
Été.................	63,12		118,3
Automne..........	58,05		126,8
Année.............	65,69		124,8

Si nous nous bornons aux observations relatives à $\lambda = 530$, nous pouvons obtenir les conclusions suivantes :

1° Le degré de saturation de la coloration bleue atteint ses plus grandes valeurs aux mois de décembre, janvier, mars et septembre, et ses minima en février, juillet, août et novembre ; d'une manière générale, le bleu du ciel acquiert ses maxima d'intensité à certaines époques de l'hiver et de l'automne, et ses minima pendant l'été ; le minimum de février paraît dû à la pluviosité de ce mois, qui ne compte, du reste, que 3 observations.

2° Les Tableaux mensuels nous montrent que, conformément à nos premières conclusions, l'intensité de la co-

loration bleue diminue, du matin où elle est maxima, aux heures où la température est le plus élevée, puis augmente jusqu'au soir, sans atteindre les valeurs qu'elle avait dans la matinée.

3° D'une manière générale, l'intensité est maxima en hiver et minima en été; le printemps et l'automne donnent sensiblement les mêmes valeurs.

4° La valeur annuelle se rapproche de celle qui correspondrait à la loi de $\left(\frac{1}{\lambda^{3,5}}\right)$; le maximum mensuel de janvier 135 se rapprocherait de la loi $\frac{1}{\lambda^{4,7}}$ et le minimum mensuel d'août 111,1 de la loi $\frac{1}{\lambda^{1,6}}$; l'atmosphère contiendrait donc en été un nombre relativement considérable de corpuscules de grandes dimensions, et, en hiver, ceux de très faibles dimensions étaient prépondérants.

Il est naturel d'attribuer ces variations aux globules infiniment petits d'eau en suspension dans l'atmosphère, et qui proviendraient de la migration suivant la verticale de la vapeur d'eau; peu abondante en hiver à cause de la basse température, elle se prendrait à une certaine altitude en globules de très faible diamètre, tandis que sa plus grande abondance en été permettrait une condensation plus rapide, et le grossissement graduel de la dimension des globules; la même explication s'appliquerait aux variations diurnes. Le matin, l'air desséché par le refroidissement nocturne donnerait en s'élevant dans les hautes régions des globules plus ténus, dont les dimensions seraient maxima aux heures les plus chaudes de la journée, les régions supérieures de l'atmosphère servant de condenseur aux vapeurs qui s'élèvent du sol, ce qui augmenterait à la fois le nombre et le diamètre des globules en suspension dans l'atmosphère. Cette explication serait d'accord avec les observations de Kaemtz et de Forbes, qui ont

constaté que l'état hygrométrique de l'air dans les stations élevées va en croissant jusqu'au milieu de la journée, tandis qu'à la surface du sol il présente un minimum à ce même moment.

Ces résultats concordent aussi avec ceux que fournit l'étude de la polarisation atmosphérique, maxima le matin et le soir et minima au milieu de la journée, et plus intense en hiver qu'en été.

Ils s'accordent aussi avec les résultats des observations actinométriques; la dépression de midi et le minimum d'intensité que l'on observe en général au commencement de l'été sont une conséquence des considérations précédentes.

De nouvelles études, faites dans des conditions de plus grande régularité et en divers points du globe, permettraient de réunir en une seule théorie les phénomènes si importants de l'intensité calorifique de la radiation solaire, de la polarisation atmosphérique de la coloration bleue du ciel et de la répartition de la vapeur d'eau dans l'atmosphère. Les travaux que j'ai entrepris dans cet ordre d'idées pourront donner une idée approximative de ces phénomènes et de leur liaison, et contribuer peut-être à établir les principes de cette branche importante de l'optique atmosphérique.

DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE SOLAIRE;

Par M. R. SAVÉLIEF.

C'est principalement pendant l'hiver que l'actinomètre enregistreur donne les résultats les plus intéressants en

vue de la détermination de la constante solaire et de la transmissibilité de l'atmosphère. Malheureusement, en Russie, pendant cette saison, le ciel est couvert la plupart du temps, et les belles journées, pendant lesquelles le ciel est entièrement pur, sont assez rares.

Mes observations, au moyen de l'actinographe de M. Crova, pendant l'hiver et le printemps de l'année 1891 à Kief, m'ont donné une seule courbe absolument symétrique et assez remarquable.

Le 28 décembre 1890, le ciel a été, du matin au soir, d'un bleu pur, sans aucun nuage visible; les variations atmosphériques ont été très lentes et régulières, comme l'indique la Table suivante :

	7^h du matin.	1^h après midi.	9^h du soir.
Baromètre	765,6	765,8	765,9
Température de l'air	$-21°,9$	$-18°,6$	$-19°,9$
Tension de la vapeur d'eau	$0^{mm},7$	$0^{mm},9$	$0^{mm},8$
Direction du vent	N.-E.	N.-E.	»
Vitesse du vent en mètres par seconde	1^m	2^m	0

Malheureusement, pendant la nuit, le mécanisme de l'actinomètre fut arrêté par la gelée; l'instrument fut remis en état, et ce fut seulement à partir de 9^h du matin qu'il fonctionna régulièrement.

J'ai obtenu ce jour une très belle courbe sur laquelle j'ai repéré les ordonnées en millimètres; la valeur d'une calorie était, ce jour-là, $67^{mm},8$; le 22 décembre, elle était de $67^{mm},6$, et le 1er février 1891, $69^{mm},1$.

Construisant la courbe qui donne les intensités calorifiques en fonctions de masses atmosphériques traversées, j'ai mesuré les ordonnées de cette courbe, que j'ai cal-

culées d'après les formules de M. le professeur Crova :

$$y = \frac{Q}{(1+x)^p},$$

$$p = \frac{\log \frac{y}{y'}}{\log \frac{1+x'}{1+x}},$$

$$T = e^{\frac{p}{1+x}}.$$

Au moyen de ces formules, j'ai calculé la Table suivante :

$x =$	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
y (mesuré)..	1,26	1,12	1,02	0,94	0,87	0,81	0,76
p...........	0,646	0,605	0,612	0,657	0,693	0,669	
Q...........	3,571	3,569	3,584	3,609	3,604	3,601	3,584
y (calculé)..	1,265	1,126	1,019	0,935	0,866	0,809	0,762
Différences..	—0,05	—0,006	+0,001	+0,05	+0,004	+0,001	—0,018

On voit que la valeur de p est en moyenne $0,647 \pm 0,018$ et que la constante solaire $Q = 3,589$.

En la multipliant par le carré du rayon vecteur du Soleil pour cette journée, j'ai obtenu, comme valeur de la constante solaire réduite à la distance moyenne du Soleil à la Terre, $Q_n = 3^{cal},47$.

On sait que M. Langley a obtenu, au moyen de ses remarquables observations bolométriques, $2^{cal},6$ et $3^{cal},5$ comme limites inférieure et supérieure de la constante solaire et qu'il présuma que $3^{cal},0$ est la valeur la plus probable de cette constante.

Jusqu'à ce jour, les observations de M. le professeur Crova et les miennes n'avaient pas donné, pour cette constante, des valeurs supérieures à 3^{cal}; aussi ai-je discuté avec beaucoup d'attention les valeurs numériques qui m'ont conduit à cette valeur supérieure à 3^{cal}, et le résul-

tat de cette discussion me paraît mettre absolument hors de doute l'exactitude du nombre obtenu. En effet :

1° En étendant mes calculs jusqu'à l'épaisseur $x = 16$, j'ai obtenu pour p et Q des valeurs presque identiques à celles que j'ai données ci-dessus;

2° Durant la journée qui a donné cette courbe, le vent a été très faible et ne peut avoir influé sur les indications de l'instrument alors que son action est insensible même par des vents assez forts;

3° Les conditions météorologiques de l'observation ont été très favorables. En effet, d'après les indications du *Bulletin de l'Observatoire physique central de Saint-Pétersbourg,* nous avons eu, avant le 26 décembre, dans la Russie d'Europe, quelques journées de grandes gelées avec le vent d'est et, à Kief, le vent nord-est, sous l'influence d'un maximum barométrique sur la Russie centrale; le sol était recouvert d'une épaisse couche de neige et l'atmosphère, à Kief, devait contenir une très faible quantité d'eau et de poussières;

4° La valeur 0,647 du facteur p^n, déterminée le 26 décembre, ne dépasse pas la limite qu'elle atteint par les plus belles journées; ainsi j'ai trouvé, à Kief, le 7 janvier 1889, $p = 0,629$.

M. Crova a trouvé, à Montpellier, les valeurs suivantes :

	p.
23 novembre 1886	0,602
27 » 1885	0,643
13 août 1888	0,738
19 » 1888	0,532

Ainsi, la valeur de p, que j'ai obtenue le 26 décembre, n'a rien d'exceptionnel; il en est donc de même de la transmissibilité.

Il y a d'autant moins lieu de mettre en doute la valeur élevée que je viens d'obtenir pour la constante solaire,

qu'il est certain que nous ne pouvons déterminer à la surface de la Terre la totalité de la chaleur qui arrive aux limites de l'atmosphère. Comme le dit M. Crova [1], « cette valeur ne représente que l'intensité qu'aurait, aux limites de l'atmosphère, l'ensemble des radiations qui ont pu arriver sans être totalement absorbées jusqu'aux lieux où elles ont été mesurées ».

On peut conclure de ce qui précède que, le 26 décembre 1890, la transmissibilité atmosphérique n'avait rien d'exceptionnel, mais qu'en raison des minimes quantités de vapeur d'eau et de poussières contenues dans l'atmosphère à cette époque, des radiations qui d'ordinaire sont absorbées complètement avant d'atteindre la surface du sol ont pu arriver jusqu'à elle, et que c'est à cette circonstance qu'est due la valeur très élevée de la constante solaire que j'ai obtenue.

Cette considération peut être encore appuyée par le raisonnement suivant : on sait que M. Langley est arrivé à ce résultat que l'atmosphère, à son plus haut degré de transparence, laisse arriver à la surface du sol, dans la direction du zénith, les 0,637 de la radiation reçue à la limite supérieure de l'atmosphère; adoptant ce facteur et faisant la constante solaire $Q = 3^{cal},5$, nous voyons que, dans la formule de M. Crova, le facteur $p = 0,651$, et que, dans ce cas, les intensités de la radiation solaire y reçue à la surface du sol seraient

y.		x.
cal		
2,23	pour l'épaisseur	1,00
1,71	» »	2,00
1,42	» »	3,00
1,23	» »	4,00
1,09	» »	5,00

[1] *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XIX, p. 167.

Pour obtenir les valeurs de y correspondant aux valeurs intermédiaires de x, j'ai dressé leurs courbes, en prenant les valeurs des y proportionnelles aux carrés des rayons vecteurs du Soleil pour les diverses journées et en adoptant les plus fortes intensités calorifiques que l'actinographe a enregistrées, du 5 juin 1890 au 31 mai 1891, mais en utilisant seulement, pour cette comparaison, les jours pour lesquels les courbes étaient assez régulières; les courbes qui ne le sont pas peuvent quelquefois donner des intensités anormales dans les conditions suivantes : le disque de l'actinographe reçoit, en effet, la chaleur, non seulement du Soleil, mais aussi d'une partie de la surface du ciel contiguë; si au voisinage du Soleil se trouvent des cumulus ou des cirrus, le disque reçoit, indépendamment de la chaleur directe du Soleil un peu affaiblie, de la chaleur réfléchie par les cumulus et réfractée par les cirrus, et la somme de ces chaleurs, directe, réfléchie et réfractée, peut être supérieure à la chaleur directe seule, telle qu'elle arriverait sans aucun affaiblissement. Heureusement cette circonstance apparaît à première vue sur les courbes, et on peut les éliminer; en effet, dans le cas des cumulus, on remarque que la courbe monte assez brusquement de $0^{cal},2$ à $0^{cal},3$, et, après deux ou trois minutes, tombe très brusquement, souvent même presque à zéro, quand les nuages passent devant le Soleil. Un phénomène analogue se présente dans le cas des cirrus.

La Table suivante donne les intensités observées et calculées et leurs différences :

Dates.	Heures.	Intensités. observées.	Intensités. calculées.	Différences.
	h m	cal	cal	
15 juillet 1890..	6.00 a	1,29	1,28	—0,01
17 » » ..	7.00 a	1,46	1,50	+0,04
24 sept. » ..	8.00 a	1,38	1,36	—0,002

Dates.		Heures.	Intensités observées.	Intensités calculées.	Différences.
		h m	cal	cal	
24 sept.	» ..	9.00 a	1,49	1,59	+0,10
24 octobre	» ..	2.5 p	1,35	1,43	+0,08
16 décem.	» ..	0.75 p	1,28	1,32	+0,04
29 janv.	1891..	11.5 a	1,48	1,53	+0,05
30 »	» ..	1.00 p	1,50	1,51	+0,01
1 février	» ..	2.5 p	1,28	1,30	+0,02
16 »	» ..	2.5 p	1,34	1,42	+0,08
28 »	» ..	0.5 p	1,65	1,76	+0,08
10 mars	» ..	8.75 p	1,52	1,52	0,00
21 »	» ..	8.00 a	1,41	1,40	—0,01
14 avril	» ..	8.00 a	1,62	1,63	+0,01
7 mai	» ..	1.00 p	1,92	2,06	+0,14
12 »	» ..	5.00 p	1,42	1,44	+0,02

D'après cette Table, on voit que la formule

$$y = \frac{3^{\text{cal}},5}{(1+x)^{0,651}}$$

donne des résultats très voisins des observations directes; si même on prend les valeurs moyennes de la Table entière et $p = 0,651$, nous obtenons $Q = 3^{\text{cal}},4$.

On peut déduire de ce Tableau les conclusions suivantes :

1° Que la constante solaire n'est pas inférieure à $3^{\text{cal}},5$;

2° Que, dans la durée de l'année, on peut rencontrer des instants où l'atmosphère possède son maximum de transmissibilité; ils sont très rares pendant la saison chaude, mais plus fréquents en hiver et au printemps;

3° Que les formules de M. le professeur Crova donnent des résultats entièrement concordants avec ceux des observations bolométriques de M. Langley;

4° Que les courbes obtenues au moyen de l'actinographe de M. Crova donnent les mêmes concordances;

5° Des concordances déjà indiquées (3 et 4) on peut



conclure que les formules et l'actinographe de M. Crova donnent des résultats exacts, car on ne peut pas supposer que des erreurs analogues se produisent identiquement dans des observations aussi différentes que celles du bolomètre et de l'actinographe;

6° Que la méthode de la détermination de la constante solaire au moyen de la courbe enveloppe qui passe par les maxima de radiations donne d'excellents résultats.

On pourrait objecter que, si la valeur $p = 0,651$ correspond, d'après M. Langley, au maximum de transmissibilité de l'air, on ne peut obtenir des valeurs de p supérieures à 0,651; mais l'objection n'est pas fondée, car, lorsque p est supérieur à 0,651, Q est toujours moindre que $3^{cal},5$, et l'on peut admettre que, dans ce cas, une partie des radiations les plus absorbables par l'atmosphère étaient entièrement arrêtées et, par suite, que celles qui étaient transmises correspondaient à un coefficient de transmissibilité un peu supérieur à celui que M. Langley a déterminé pour l'ensemble des radiations.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXV (6e SÉRIE).

Pages.

Sur le rapport qui existe entre les formes des combinaisons oxygénées et hydrogénées; par M. J. FLAVITZKI......... 5

Sur les propriétés thermiques des vapeurs; par M. ANGE BATTELLI................ 38

Mémoires sur la théorie cinétique des gaz; par le P. A. LERAY.................................... 89

Sur la détermination de l'acidité due aux acides fixes et volatils du vin ; par M. J.-A. MULLER................. 118

Détermination de quelques constantes physiques du fluor; par M. HENRI MOISSAN........................... 125

Étude sur la dissymétrie moléculaire (premier Mémoire); par M. PHILIPPE-A. GUYE........................ 145

Action de l'acide carbonique sur les solutions des sels à acides forts. Étude absorptiométrique; par M. H. SETCHÉNOW....................................... 226

Influences comparées du sulfate de fer et du sulfate de chaux sur la conservation de l'azote dans les terres nues, et sur la nitrification; par M. PICHARD..................... 271

Quelques nouveaux détails sur l'invention du scaphandre; par M. BERTHELOT.............................. 287

ERRATA.. 288

Sur le dosage des matières minérales contenues dans la terre végétale et sur leur rôle en agriculture. Méthode d'analyse; par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ............ 289

Faits pour servir à l'histoire des principes azotés renfermés dans la terre végétale; par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ. 314

Nouvelles observations sur les composés azotés volatils émis par la terre végétale; par M. BERTHELOT.............. 330

Pages.

Sur l'odeur propre de la terre; par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ 314

Sur la nature des composés sulfurés contenus dans le sol; par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ 336

Sur la présence et sur le rôle du soufre dans les végétaux; par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ 341

Recherches sur les substances humiques; par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ 364

Recherches calorimétriques sur l'acide humique dérivé du sucre; par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ 403

Sur l'oxydation spontanée de l'acide humique et de la terre végétale; par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ 420

Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues (cinquième Mémoire); par M. H. LESCŒUR 423

Contribution à l'étude du titane; par M. LÉVY 433

Nouvelle méthode de détermination du point critique Application de cette méthode au cas particulier de l'eau et à la recherche de la loi des tensions de la vapeur d'eau saturée; par MM. CAILLETET et COLARDEAU 519

Sur l'analyse de la lumière diffusée par le ciel; par M. A. CROVA 534

Détermination de la constante solaire; par M. R. SAVÉLIEF. 567

Table des matières du Tome XXV (6e série) 575

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXV (6e SÉRIE).

17931 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.

92

6me.SÉRIE. AVRIL 1892.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
MASCART.

SIXIÈME SÉRIE.

AVRIL 1892. — T. XXV.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(En face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1892

Ce Recueil paraît chaque mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *sixième Série* a commencé avec l'année 1884.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les Annales de Chimie et de Physique paraissent *le premier* de chaque mois, avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et son Éditeur, M. G. Masson met à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, un certain nombre de collections de la TROISIÈME SÉRIE DES ANNALES (1841-1863) au prix réduit de **quatre cents francs**, *Tables comprises*, au lieu de 705 francs.

Le prix des collections des *Annales de Chimie* se trouve donc ainsi fixé :

1re Série et 2e Série (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310

Le payement peut être fractionné en plusieurs échéances, en s'entendant, à cet effet, avec l'Éditeur.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série (1841-1863)	t. I à XXX, 1 volume	5 fr.
	t. XXXI à LXIX, 1 volume	10
4e Série (1864-1873), 1 volume		8
5e Série (1874-1883), 1 volume		10

TABLE DES MATIÈRES.

AVRIL 1892.

Pages

Contribution à l'étude du titane; par M. L. Lévy......... 433

Nouvelle méthode de détermination du point critique. Application de cette méthode au cas particulier de l'eau et à la recherche de la loi des tensions de la vapeur d'eau saturée; par MM. Cailletet et Colardeau.............. 519

Sur l'analyse de la lumière diffusée par le ciel; par M. A. Crova.. 534

Détermination de la constante solaire; par M. R. Savélief. 567

Table des matières du Tome XXV (6e série)............ 575

Paris.— Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS quai des Grands-Augustins, 55